

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26. 3. 2004

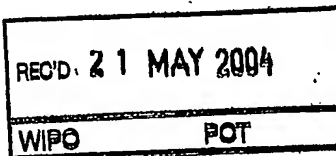
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 6 2 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 9 2 6 2 1 ]

出 願 人  
Applicant(s): T D K 株式会社

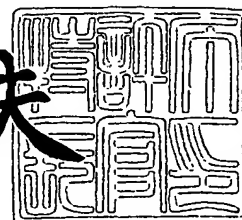


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 99P05041

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

    【氏名】 白井 智士

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

    【氏名】 海老沢 晃

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

    【氏名】 新海 正博

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

    【氏名】 神戸 江美子

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088155

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100108213

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機EL素子及び有機ELディスプレイ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、

前記基板の一侧に形成された第1の電極層と、

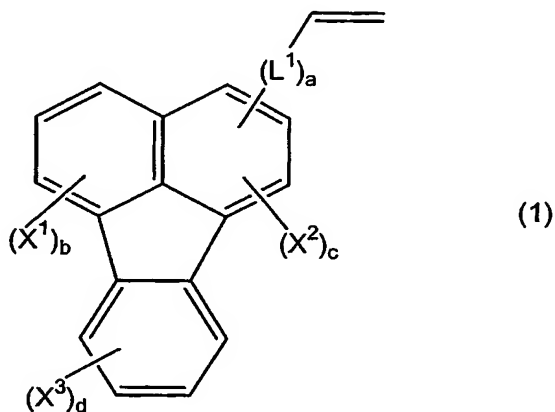
前記第1の電極層上に形成された有機層と、

前記有機層上に形成された第2の電極層と、

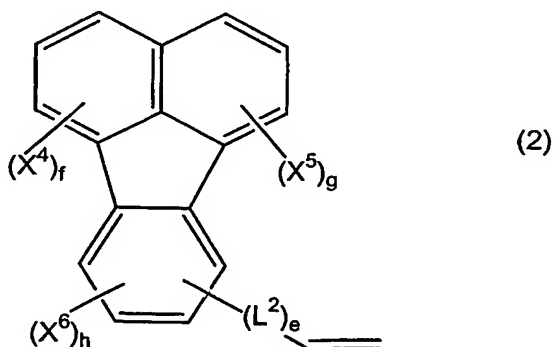
を備え、

前記有機層が、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるビニルポリマーを含有することを特徴とする有機EL素子。

【化1】



【化2】

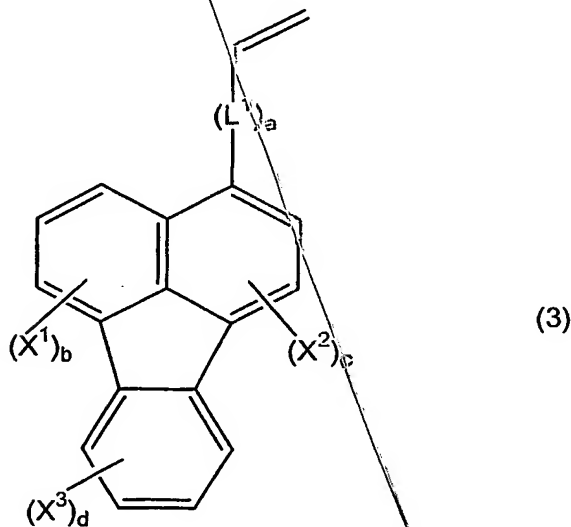


[式中、 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ2価の基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び

X<sup>6</sup>は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、a及びeはそれぞれ0又は1を表し、b、f、g及びhはそれぞれ0～3の整数を表し、cは0～2の整数を表し、dは0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。]

【請求項2】 前記ビニルポリマーが、下記一般式(3)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることを特徴とする、請求項1に記載の有機EL素子。

【化3】



[式中、L<sup>1</sup>は2価の基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、aは0又は1を表し、bは0～3の整数を表し、cは0～2の整数を表し、dは0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。]

【請求項3】 前記ビニルポリマーが、上記一般式(1)若しくは(3)で表され、L<sup>1</sup>が置換又は未置換のフェニレン基でありaが1である化合物、及び上記一般式(2)で表され、L<sup>2</sup>が置換又は未置換のフェニレン基でありeが1

である化合物の 1 種以上を含む重合性モノマーを重合されて得られるものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 4】 前記ビニルポリマーが、上記一般式 (1) ~ (3) のうちのいずれかで表される化合物の 1 種以上と、該化合物と異なる構造を有するビニルモノマーの 1 種以上と、の共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちのいずれか一項に記載の有機 EL 素子。

【請求項 5】 前記有機層が、発光層と、前記第 1 又は第 2 の電極層のうち前記発光層に電子を注入する層と前記発光層との間に形成された電子輸送層と、を有し、前記発光層又は前記電子輸送層の一方又は双方が前記ビニルポリマーを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか一項に記載の有機 EL 素子。

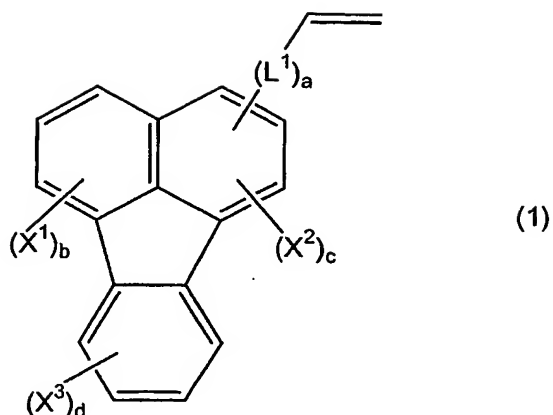
【請求項 6】 前記有機層が青色発光ドーパントをさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載の有機 EL 素子。

【請求項 7】 基板、前記基板の一側に形成された第 1 の電極層、前記第 1 の電極層上に形成された有機層、及び前記有機層上に形成された第 2 の電極層で構成される複数の有機 EL 素子が配列された表示部と、前記第 1 及び第 2 の電極に電氣的に接続されており該第 1 及び第 2 の電極に電圧又は電流を供給する電力供給部と、

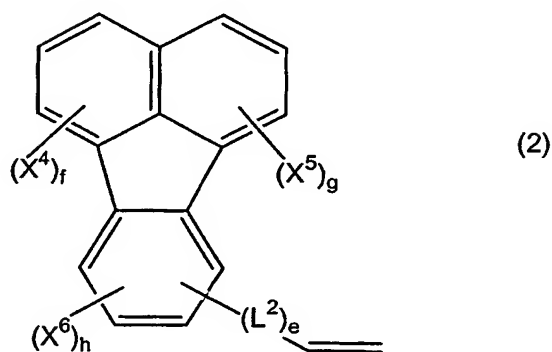
前記有機 EL 素子のそれぞれを点灯又は消灯するスイッチング部と、を備え、

前記有機層が、下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を含む重合性モノマーを重合してなるビニルポリマーを含有することを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

## 【化 4】



## 【化 5】



〔式中、 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ2価の基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $a$ 及び $e$ はそれぞれ0又は1を表し、 $b$ 、 $f$ 、 $g$ 及び $h$ はそれぞれ0～3の整数を表し、 $c$ は0～2の整数を表し、 $d$ は0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス、電界発光）素子及び有機ELディスプレイに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

有機ELディスプレイなどに用いられる有機EL素子の分野では、真空蒸着法により低分子化合物を用いて有機層を形成する技術（例えば非特許文献1参照）に基づいて各種デバイスが試作され、現在実用化の段階を迎えつつある。

## 【0003】

その一方で、有機層の構成材料としてポリマー材料を用いた有機EL素子の開発が進められている。このような有機EL素子は、一般的には、 $\pi$ 共役系ポリマーを用いた $\pi$ 共役型のもの（例えば、特許文献1参照）と、非共役系ポリマー中に色素を分散した分子分散型のもの（例えば、非特許文献2、3参照）とに大別される。このうち、非共役型の有機EL素子は、所定のドーパントをホストポリマーに混ぜることにより、目的の色を高い色純度で得ることができるという利点を有している。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平10-92576号公報

## 【非特許文献1】

Applied Physics Letters, vol.51, pp913 (1987)

## 【非特許文献2】

Polymer, vol.24, pp748 (1983)

## 【非特許文献3】

Applied Physics Letters, vol.75, No.1, pp4 (1999)

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の分子分散型の有機EL素子に用いられるポリマー材料はキャリア輸送性や安定性が必ずしも十分とは言えないため、従来の分子分散型EL素子は発光効率、耐熱性及び寿命の点で改善の余地がある。

## 【0006】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、耐熱性、



寿命及び発光効率の全てを高水準で達成可能な分子分散型の有機EL素子及び有機ELディスプレイを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

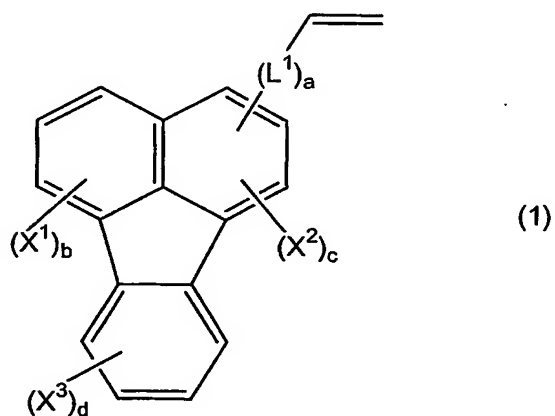
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造を有するビニルモノマーを重合させてビニルポリマーを得、そのポリマーを有機層の構成材料とすることによって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明の有機EL素子は、基板と、基板の一侧に形成された第1の電極層と、第1の電極層上に形成された有機層と、有機層上に形成された第2の電極層と、を備え、有機層が、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるビニルポリマーを含有することを特徴とする。

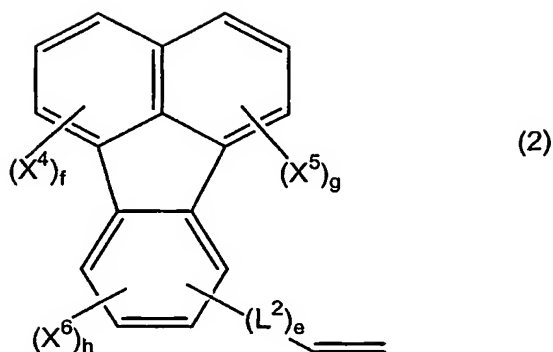
【0009】

【化6】



【0010】

## 【化 7】



[式中、 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ2価の基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $a$ 及び $e$ はそれぞれ0又は1を表し、 $b$ 、 $f$ 、 $g$ 及び $h$ はそれぞれ0～3の整数を表し、 $c$ は0～2の整数を表し、 $d$ は0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。]

## 【0011】

本発明の有機EL素子によれば、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させてビニルポリマーを得、当該ビニルポリマーを有機層に含有せしめることで、第1又は第2の電極層それぞれから有機層に注入されるホール及び電子の輸送性(特に電子輸送性)を高めて発光用ドーパントに由来する発光の効率を十分に向上させることができる。また、かかるビニルポリマーは耐熱性が高く安定性にも優れるため、高水準の発光効率を長期にわたって安定的に得ることができる。なお、本発明にかかるビニルポリマーは発光用ドーパントとしての機能を有するため、有機層は当該ビニルポリマー以外の発光用ドーパントを含有しなくてもよいが、所望の発光色を得るために有機層に他の発光用ドーパントをさらに含有させてもよい。

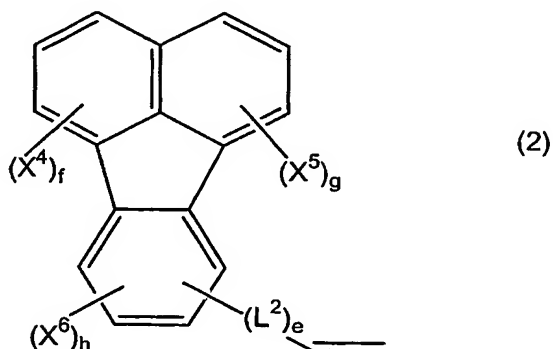
## 【0012】

本発明の有機EL素子においては、ビニルポリマーが、下記一般式(3)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることが好ま

しい。かかるビニルポリマーを用いることにより、有機EL素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに高めることができる。

【0013】

【化8】



[式中、 $L^1$ は2価の基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $a$ は0又は1を表し、 $b$ は0～3の整数を表し、 $c$ は0～2の整数を表し、 $d$ は0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0014】

また、本発明の有機EL素子においては、ビニルポリマーが、上記一般式(1)若しくは(3)で表され、 $L^1$ が置換又は未置換のフェニレン基であり $a$ が1である化合物、及び上記一般式(2)で表され、 $L^2$ が置換又は未置換のフェニレン基であり $e$ が1である化合物の1種以上を含む重合性モノマーを重合されて得られるものであることが好ましい。このように、ビニル基とフルオランテン環とが置換又は未置換のフェニレン基を介して結合した化合物を用いて得られるビニルポリマーを有機層に含有せしめることによって、有機EL素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに高めることができる。

【0015】

また、本発明の有機EL素子においては、ビニルポリマーが、上記一般式(1)～(3)のうちのいずれかで表される化合物の1種以上と、該化合物と異なる

構造を有するビニルモノマーの1種以上と、の共重合体としてもよい。例えば、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される化合物の1種以上と、キャリア輸送性を有する他のビニルモノマーの1種以上と、を組み合わせることで、有機層に所望の特性を付与するためのビニルポリマーの分子設計の自由度が大きくなり、素子特性の微調整が容易となり、さらには、耐熱性、寿命をさらに高めることができる。

#### 【0016】

また、本発明の有機EL素子においては、有機層が発光層のみからなる単層構造であってもよいが、発光層と、第1又は第2の電極層のうち発光層に電子を注入する層と発光層との間に形成された電子輸送層と、を有する積層構造であることが好ましい。そして、かかる構成を有する有機層において、発光層又は電子輸送層の一方又は双方が本発明にかかるビニルポリマーを含有することが好ましく、発光層及び電子輸送層の双方が当該ビニルポリマーを含有することが特に好ましい。これにより、有機EL素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに高めることができる。なお、本発明の有機EL素子は、発光層にホールを注入する電極層と発光層との間にホール輸送層をさらに有していてもよい。

#### 【0017】

また、上述の通り、有機層は本発明にかかるビニルポリマー以外の発光用ドーパントをさらに含有してもよく、中でも、青色発光ドーパントをさらに含有することが好ましい。本発明にかかるビニルポリマーと青色発光ドーパントとの双方を有機層に含有せしめることによって、従来の有機EL素子では達成が困難であった色純度の高い青色発光を容易に且つ確実に得ることができる。

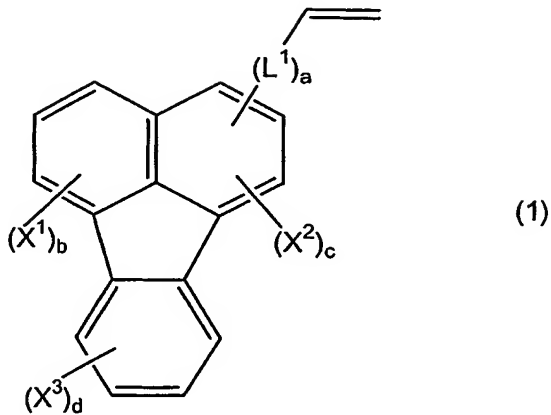
#### 【0018】

また、本発明の有機ELディスプレイは、基板、基板の一側に形成された第1の電極層、第1の電極層上に形成された有機層、及び有機層上に形成された第2の電極層で構成される複数の有機EL素子が配列された表示部と、第1及び第2の電極に電氣的に接続されており該第1及び第2の電極に電圧又は電流を供給する電力供給部と、有機EL素子のそれぞれを点灯又は消灯するスイッチング部と、を備え、有機層が、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合

性モノマーを重合してなるビニルポリマーを含有することを特徴とする。

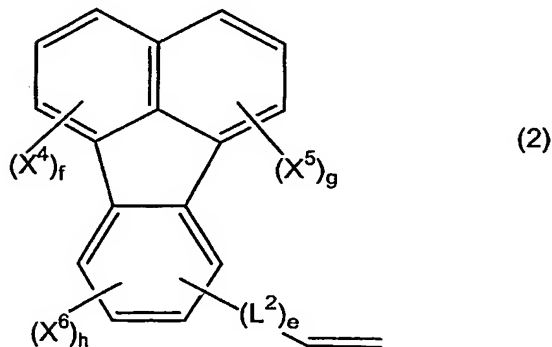
【0019】

【化9】



【0020】

【化10】



[式中、 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ2価の基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $a$ 及び $e$ はそれぞれ0又は1を表し、 $b$ 、 $f$ 、 $g$ 及び $h$ はそれぞれ0～3の整数を表し、 $c$ は0～2の整数を表し、 $d$ は0～4の整数を表し、フルオランテン環を構成する炭素原子に結合した置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0021】

このように、表示部において上記本発明の有機EL素子を配列し、さらに電力供

給部及びスイッチング部により当該表示部を駆動することによって、輝度や色表示機能に優れ、さらには、耐熱性が高く長寿命の有機ELディスプレイが実現可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】

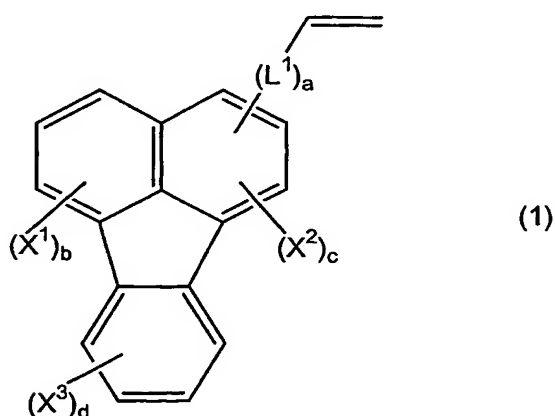
以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0023】

先ず、本発明の有機EL素子において、有機層に含まれるビニルポリマーについて説明する。本発明にかかる有機層には、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物、好ましくは下記一般式(3)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるポリマー(以下、場合により「本発明にかかるビニルポリマーという)が含まれる。

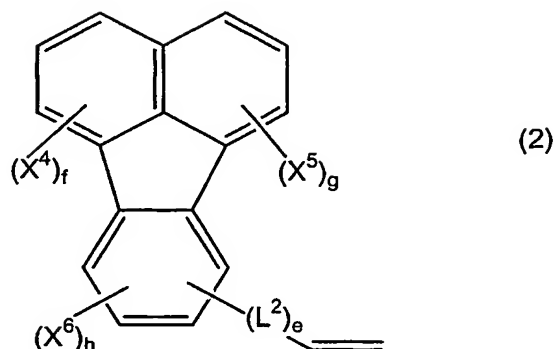
【0024】

【化11】



【0025】

## 【化 12】



## 【0026】

上記一般式(1)、(2)で表される化合物は、電子移動度の高いフルオランテン又はフルオランテン誘導体に、重合性官能基であるビニル基が導入されたものであり、より具体的には、フルオランテン環を構成する炭素原子に $-(L^1)_a-CH=CH_2$ 又は $-(L^2)_e-CH=CH_2$ で表される基が結合したものである。フルオランテン又はフルオランテン誘導体にビニル基を導入する際には、鈴木反応、グリニャール反応等を用いることにより、ビニル基に影響を与えることなく目的の化合物を得ることができる。

## 【0027】

式中、 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ2価の基を表す。かかる2価の基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、フェニレン基などのアリーレン基が挙げられる。これらの2価の基は置換基を有していてもよく、また、未置換であってもよい。また、 $a$ 及び $e$ はそれぞれ0又は1を表し、 $a$ 及び $e$ が0の場合はフルオランテン環を構成する炭素原子にビニル基が直接結合した構造となる。

## 【0028】

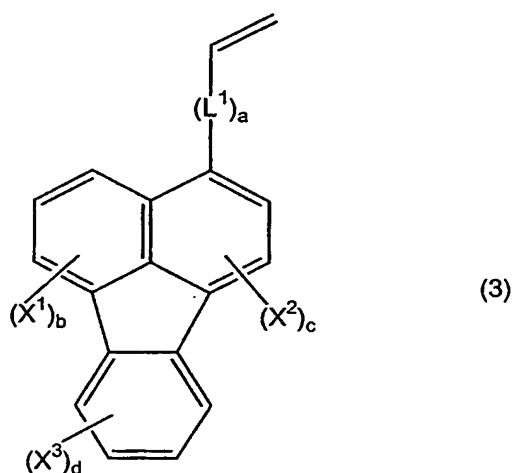
$-(L^1)_a-CH=CH_2$ 及び $-(L^2)_d-CH=CH_2$ で表される基としては、 $L^1$ 及び $L^2$ がそれぞれ置換又は未置換のフェニレン基であり $a$ 及び $d$ がそれぞれ1のもの（すなわち置換又は未置換のビニルフェニレン基）が好ましい。また、置換又は未置換のビニルフェニレン基の場合、フェニレン基に結合するフルオランテン環の炭素原子に対してビニル基がp一位に結合していることが好ましい。

## 【0029】

また、 $-(L^1)_a-CH=CH_2$ 及び $-(L^2)_d-CH=CH_2$ で表される基のフルオランテン環における結合位置は特に制限されないが、 $-(L^1)_a-CH=CH_2$ で表される基がフルオランテン環の3位に結合した化合物、すなわち下記一般式(3)で表される化合物が好ましい。

## 【0030】

## 【化13】



## 【0031】

また、式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ はフルオランテン環の構成炭素に結合する置換基を表し、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基である。また、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $f$ 、 $g$ 及び $h$ はそれぞれ $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ の個数を表し、 $f$ 、 $g$ 及び $h$ はそれぞれ0～3の整数、 $c$ は0～2の整数、 $d$ は0～4の整数である。フルオランテン環の構成炭素に結合する置換基が複数存在する場合、これらは同一でも異なってもよい。また、置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【0032】

$X^1$ ～ $X^6$ で表される置換基がアルキル基である場合、アルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。また、アルキル基は未置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。アルキル基の炭素数は1～10が好ましい。好ま



しいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。

#### 【0033】

X<sup>1</sup>~X<sup>6</sup>で表される置換基がアルコキシ基である場合、アルコキシ基を構成するアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。また、アルコキシ基は未置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。アルコキシ基の炭素数は1~10が好ましい。好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

#### 【0034】

X<sup>1</sup>~X<sup>6</sup>で表される置換基がアリール基である場合、アリール基は置換又は未置換のいずれであってもよいが、アリール基の総炭素数は6~20が好ましい。好ましいアリール基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ビフェニル基などが挙げられる。

#### 【0035】

X<sup>1</sup>~X<sup>6</sup>で表される置換基がアリールオキシ基である場合、アリールオキシ基を構成するアリール基は置換又は未置換のいずれであってもよいが、アリールオキシ基の総炭素数は6~20が好ましい。好ましいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、*o*-トリルオキシ基、*m*-トリルオキシ基、*p*-トリルオキシ基などが挙げられる。

#### 【0036】

X<sup>1</sup>~X<sup>6</sup>で表される置換基が複素環基である場合、複素環基は5員環基又は6員環基であることが好ましい。複素環基は縮合環を有していてもよく、また、置換基を有していてもよい。また、複素環基は芳香族性を有していても芳香族性を有していなくてもよい。好ましい複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。

#### 【0037】

X<sup>1</sup>~X<sup>6</sup>で表される置換基がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としては

、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0038】

X<sup>1</sup>～X<sup>6</sup>で表される置換基がアミノ基である場合、アミノ基は置換又は未置換のいずれであってもよく、例えば上述のアルキル基やアリール基を有するものであってもよい。アミノ基の総炭素数は0～20が好ましい。好ましいアミノ基としては、狭義のアミノ基(−NH<sub>2</sub>)、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0039】

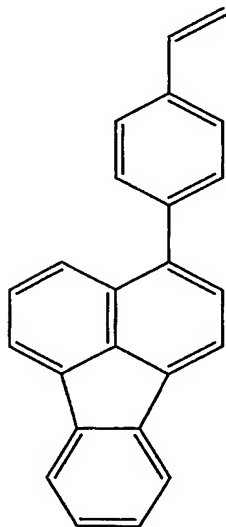
一般式(1)～(3)で表される化合物においては、フルオランテン環が置換基を有さないか、あるいはアルキル基、アルコキシ基又はアリール基(より好ましくはアルキル基又はアリール基)のうちのいずれかの置換基を有することが特に好ましい。

【0040】

本発明においては、一般式(1)又は(2)で表される化合物の中でも、下記式(4)～(48)で表される化合物を用いることが特に好ましい。

【0041】

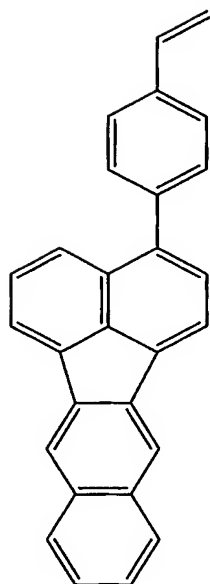
【化14】



(4)

【0042】

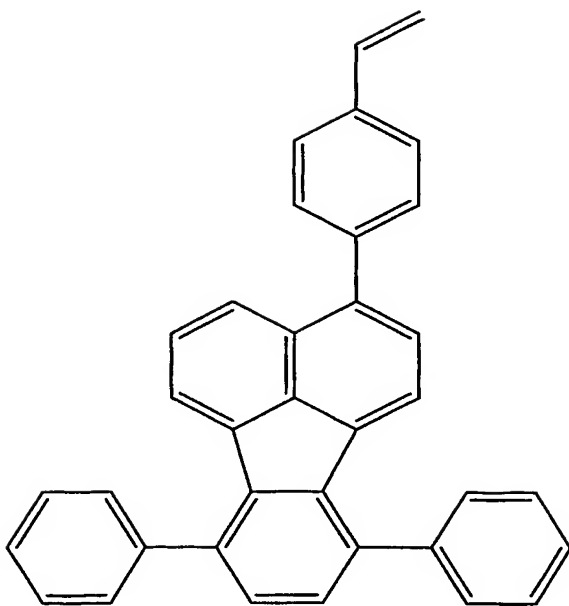
【化15】



(5)

【0043】

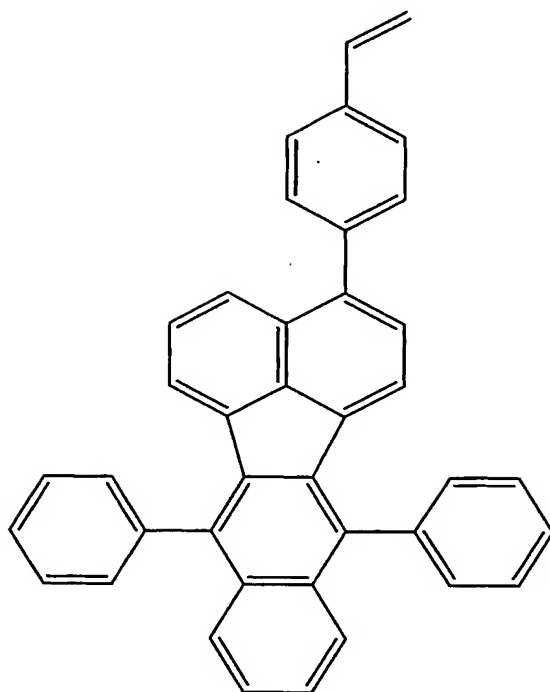
【化16】



(6)

【0044】

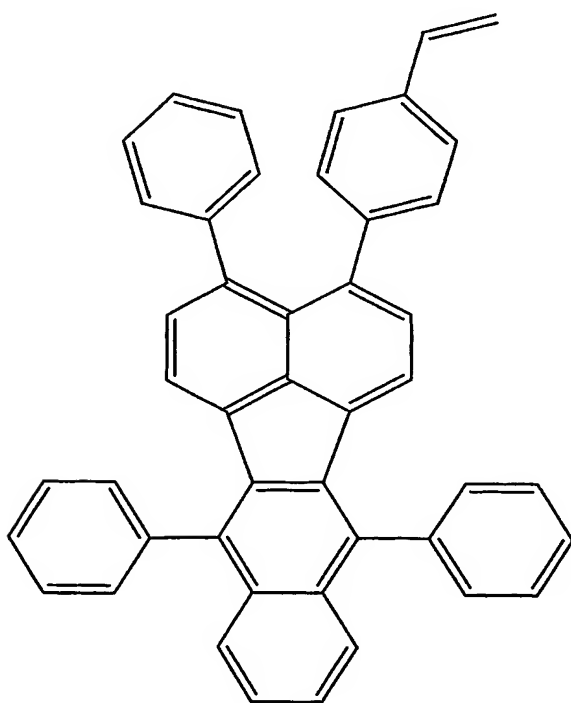
【化 17】



(7)

【0045】

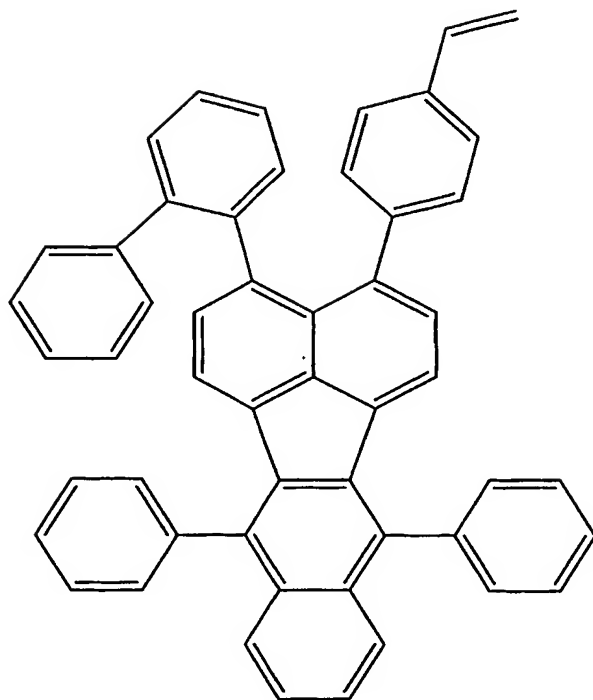
【化 18】



(8)

【0046】

【化 19】



(9)

【0047】



1



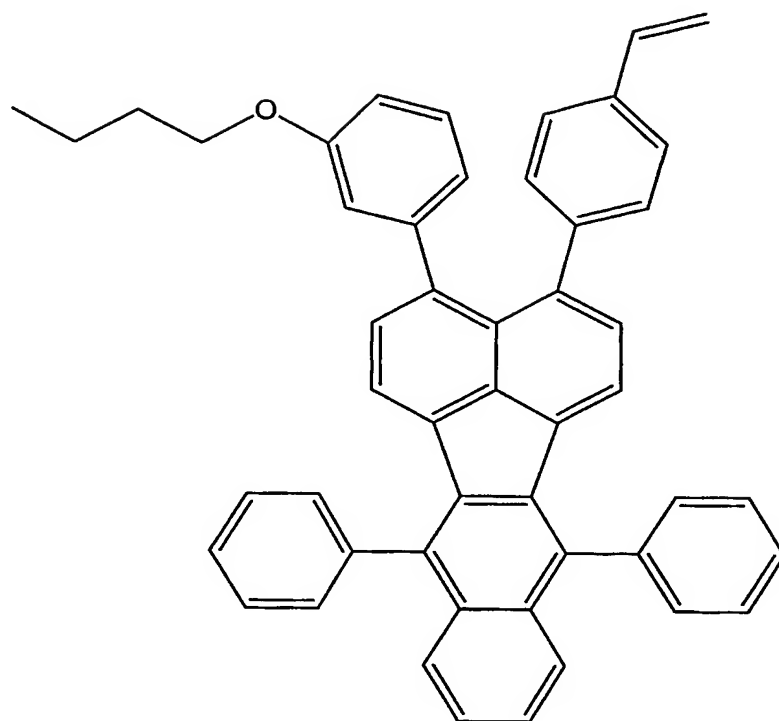
【0049】

【化 2 2】



【0050】

【化23】

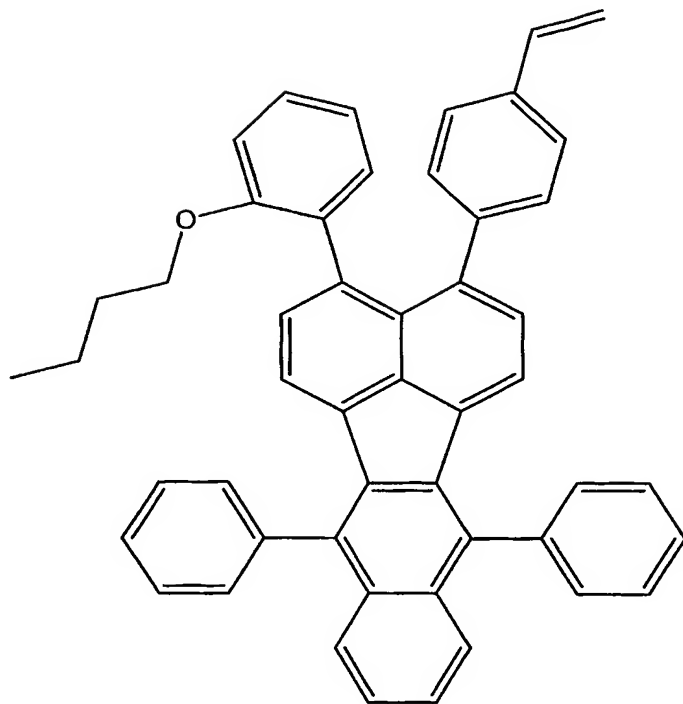


(13)

【0051】



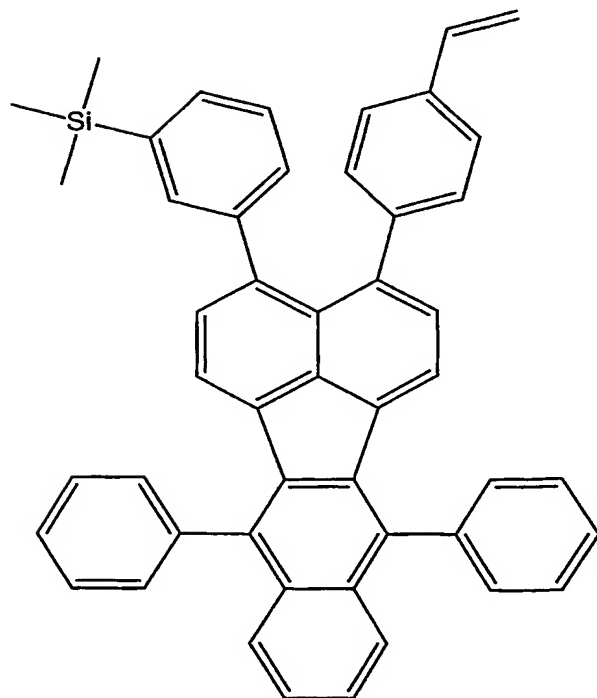
【化2 4】



(14)

【0 0 5 2】

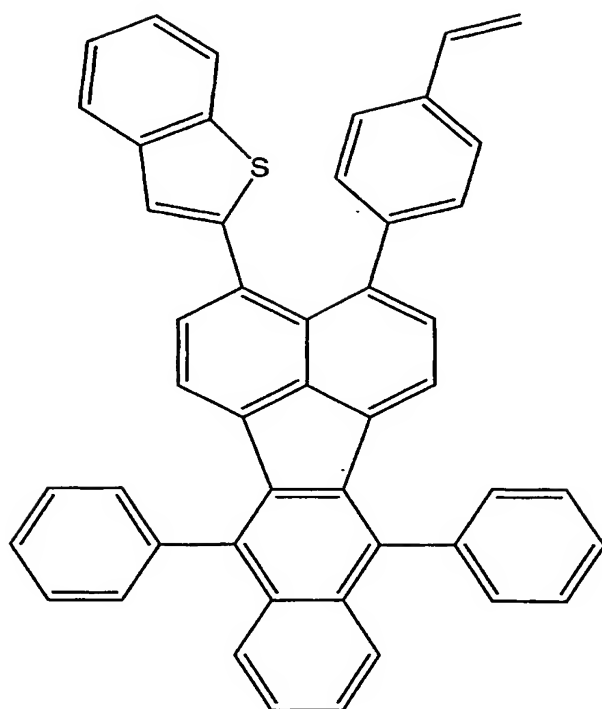
【化 2 5】



(15)

【0053】

【化26】



(16)

【0054】

1

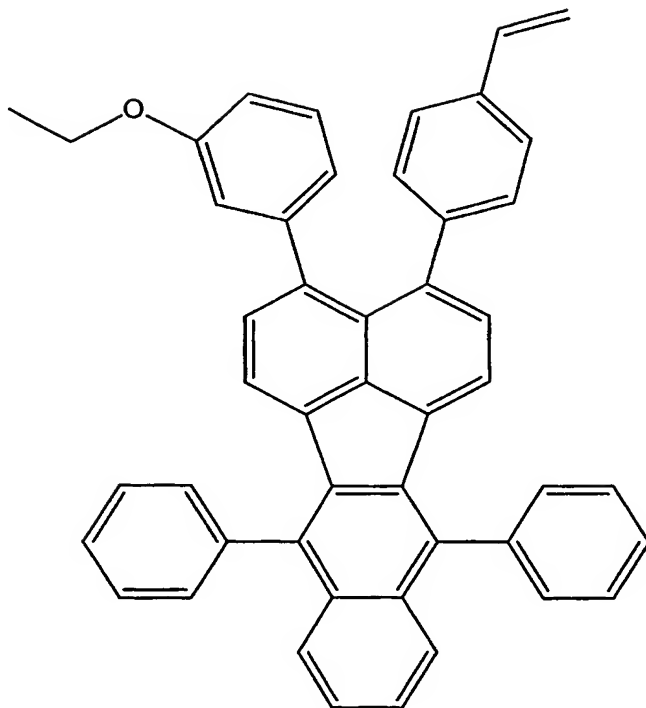


【化 2 8】



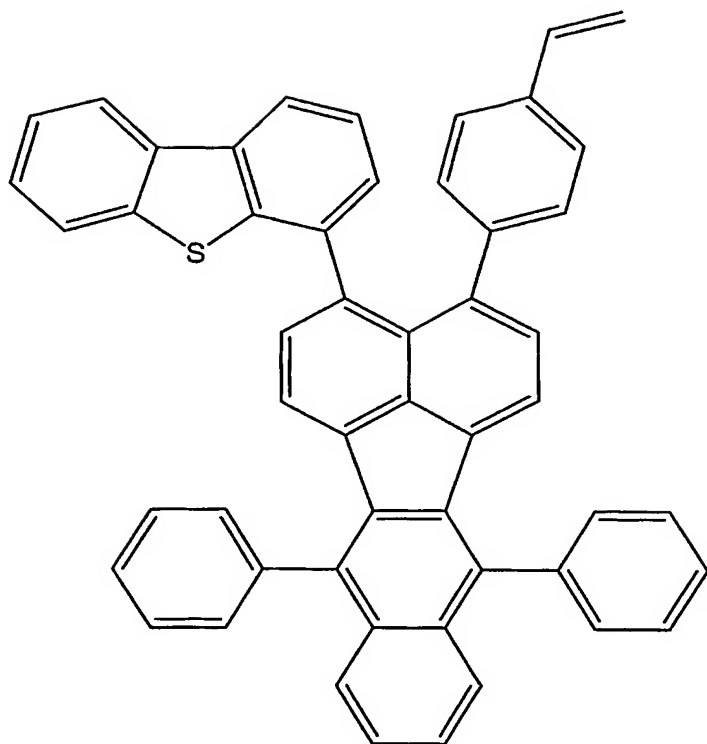
【0056】

【化29】



(19)

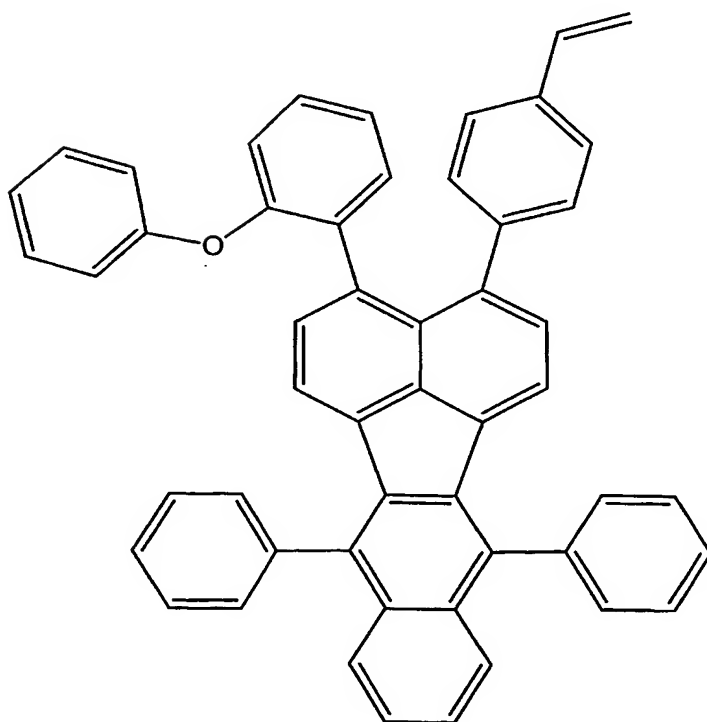
【0057】



(20)

【 0 0 5 8 】

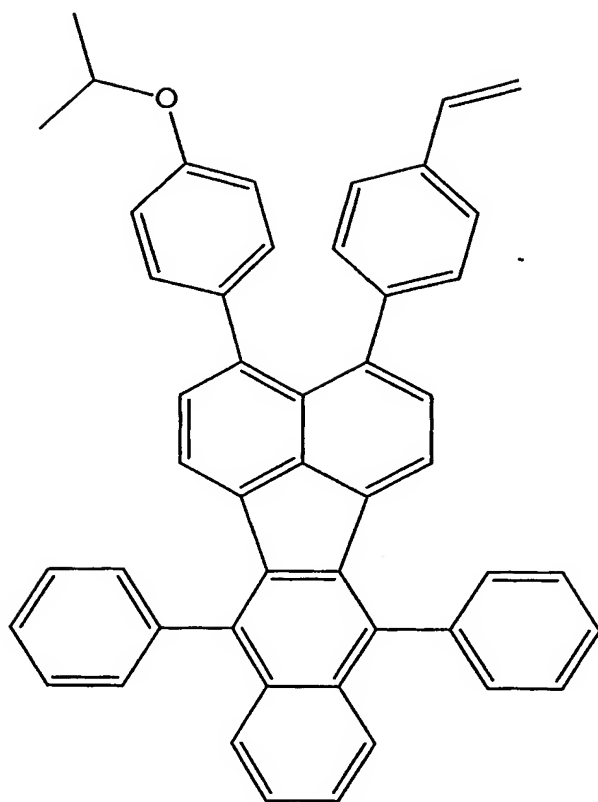
【化 3 1】



(21)

【0059】

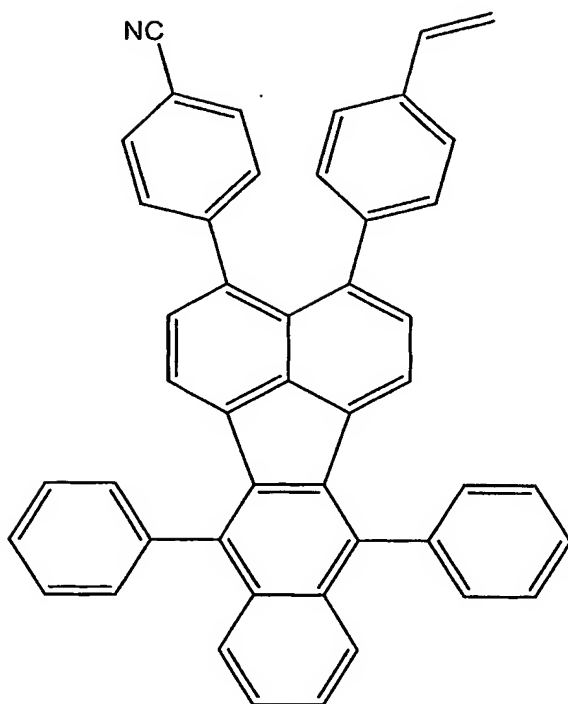
【化32】



(22)

【0060】

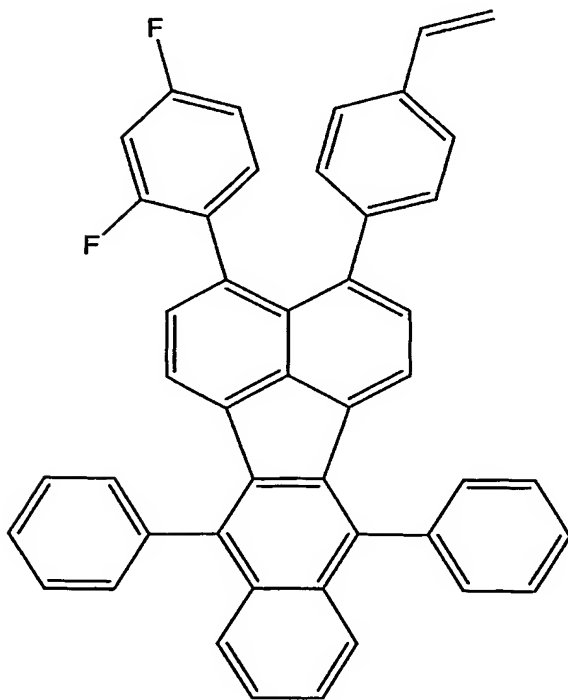
【化 3 3】



(23)

【0 0 6 1】

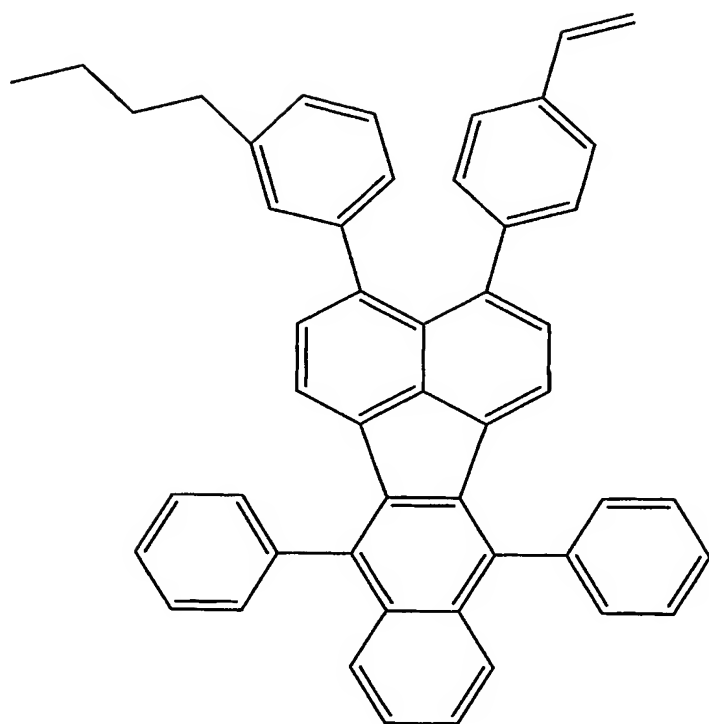
【化 3 4】



(24)

【0062】

【化35】

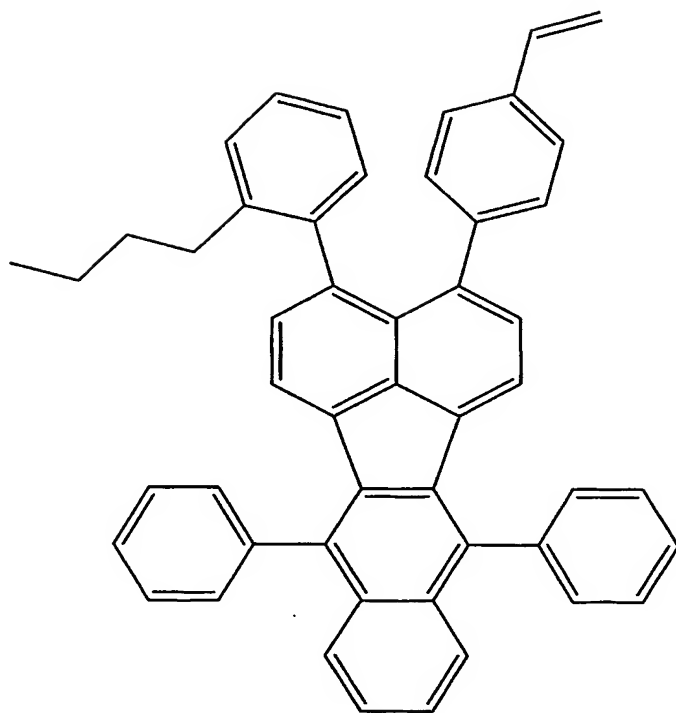


(25)

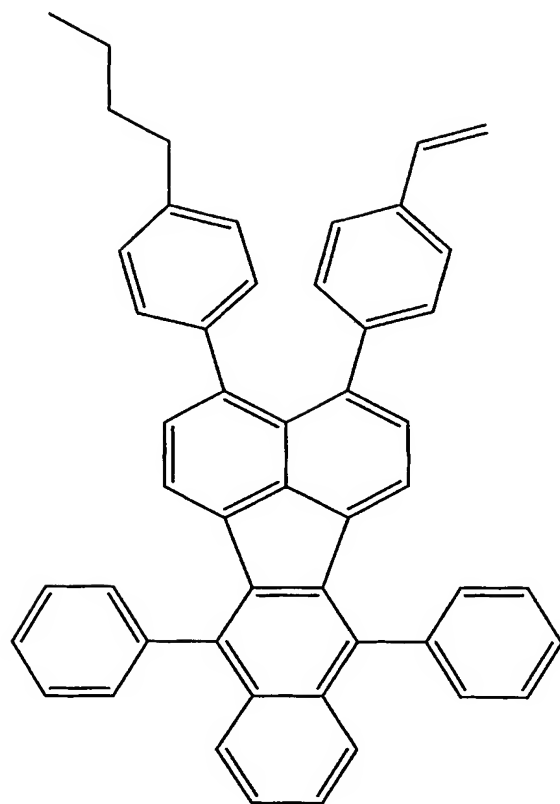
【0063】



【化3 6】



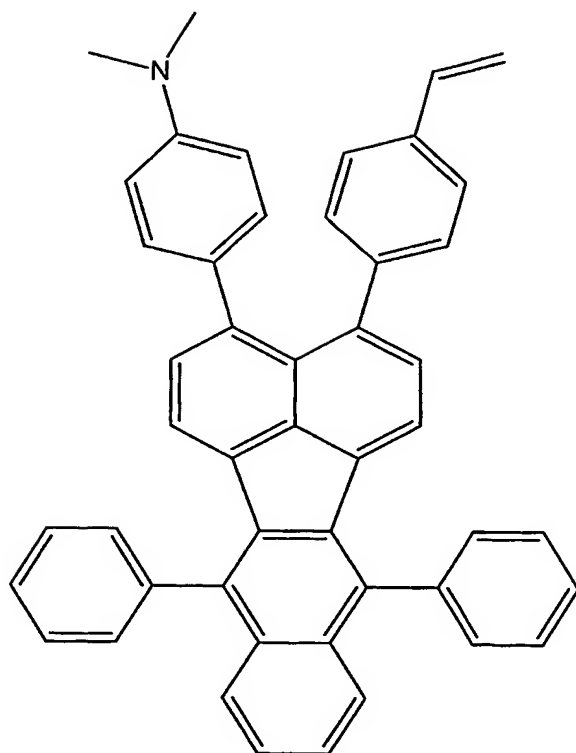
【化 37】



(27)

【0065】

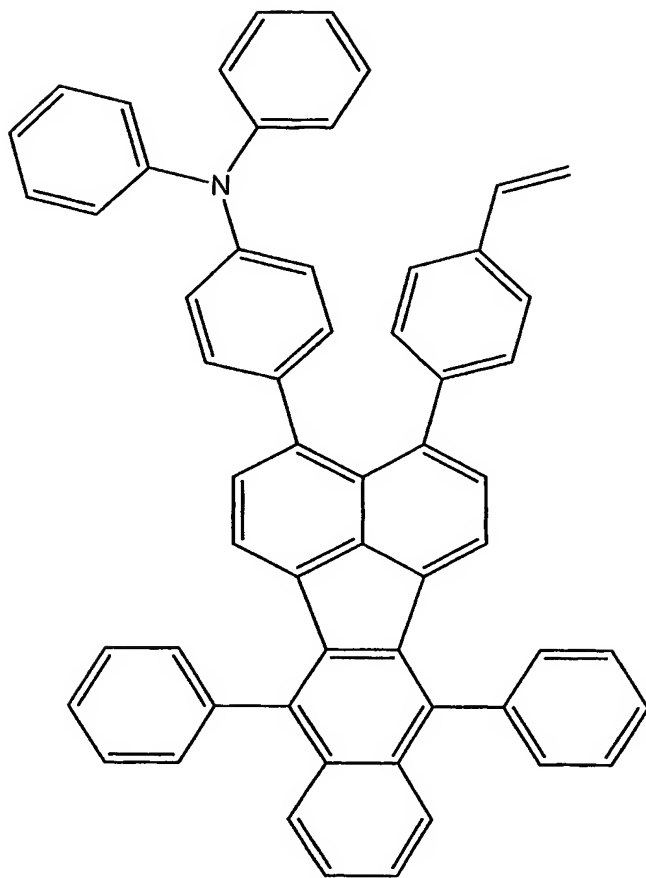
【化 38】



(28)

【0066】

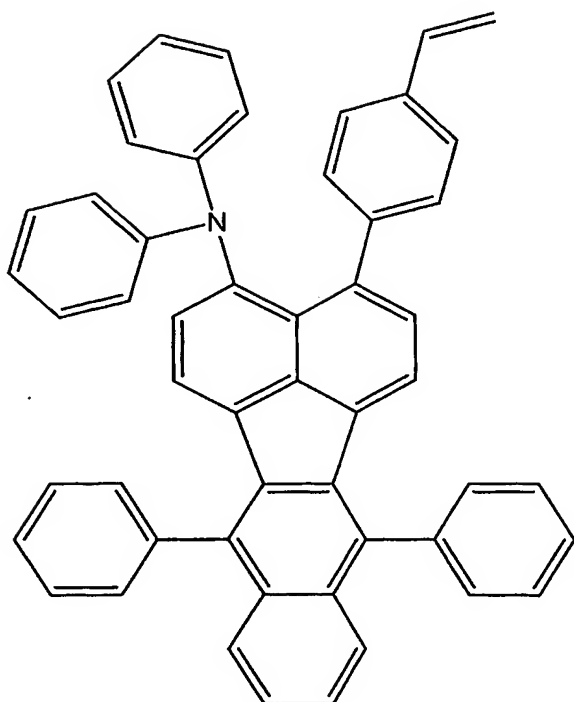
【化 39】



(29)

【0067】

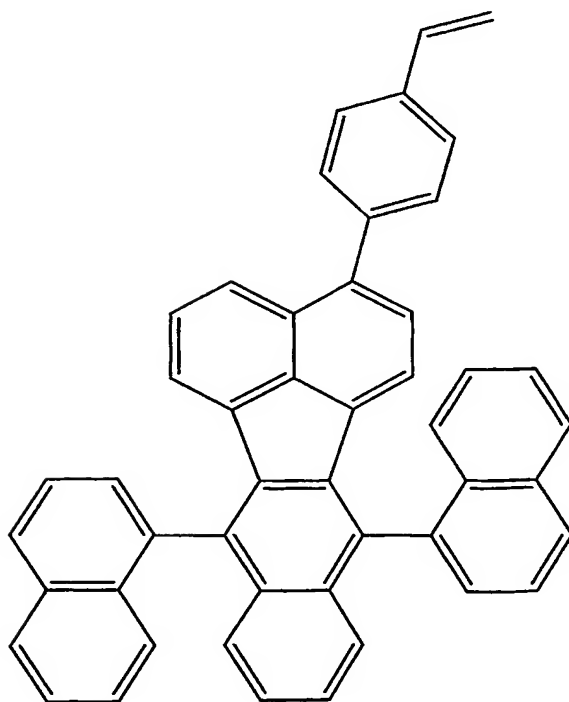
【化 40】



(30)

【0068】

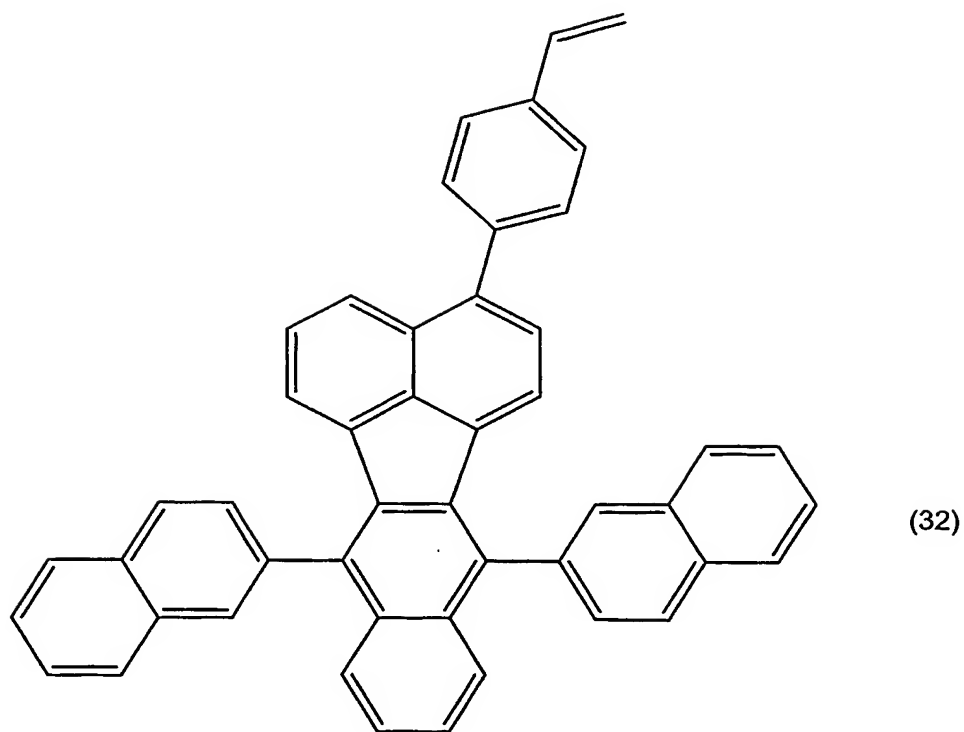
【化 41】



(31)

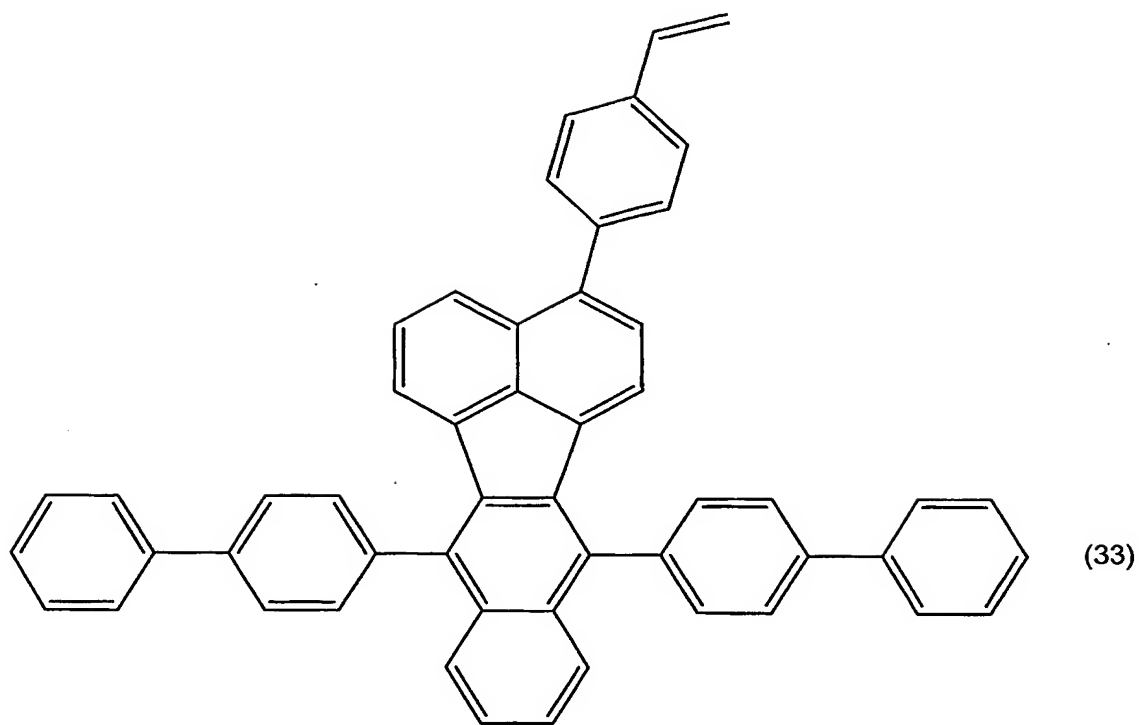
【0069】

【化42】



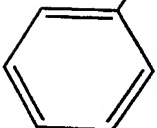
【0070】

【化 4 3】



【0 0 7 1】

I.

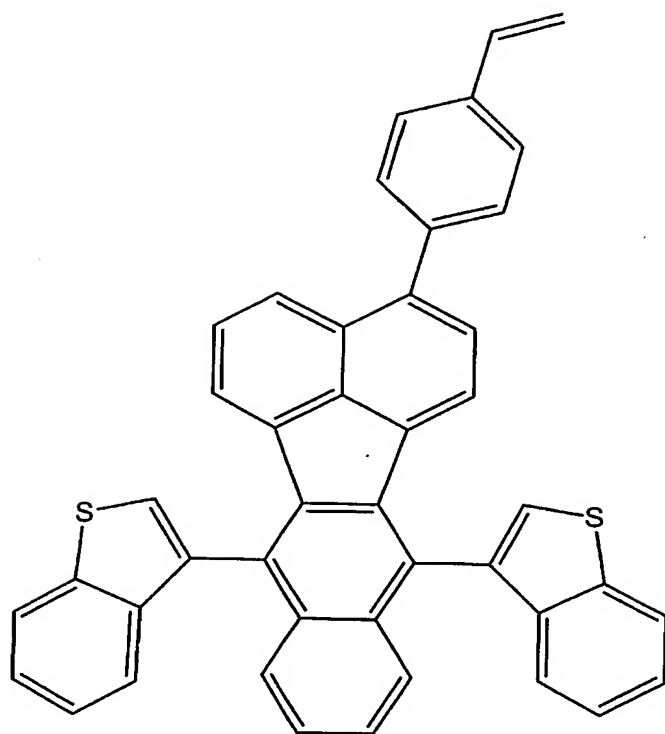


①

I



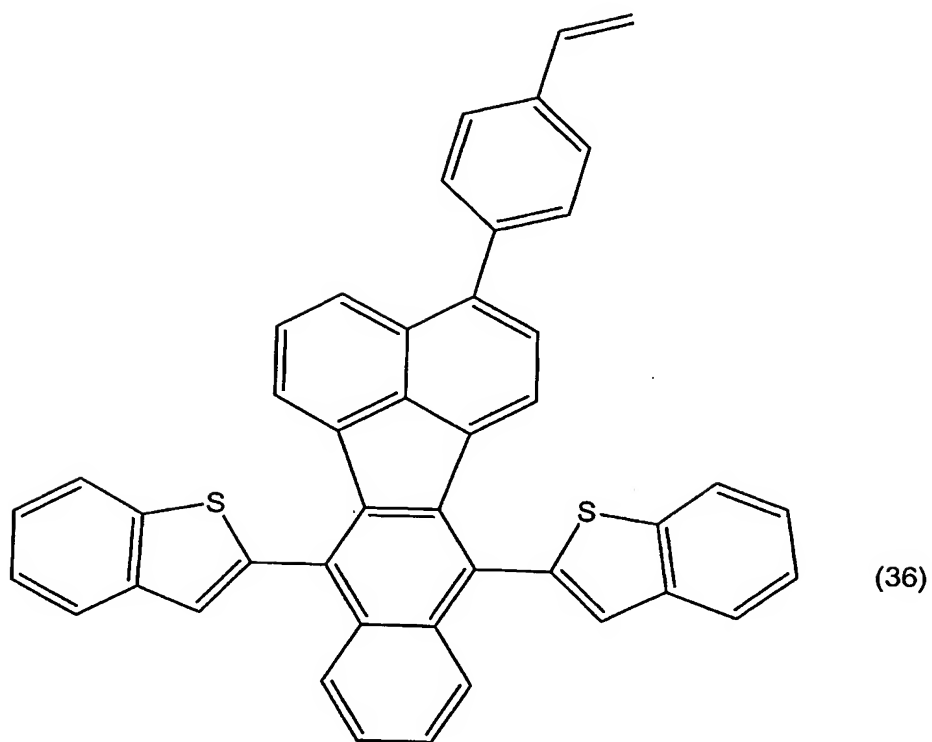
【化 45】



(35)

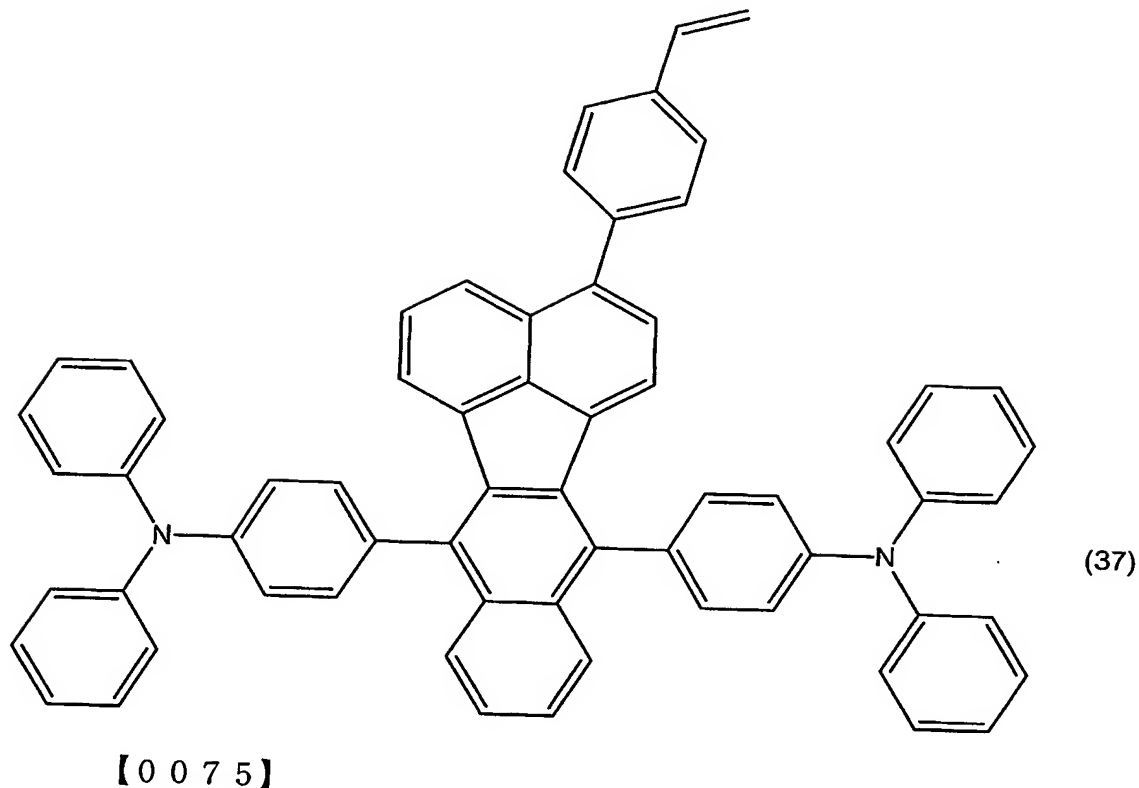
【0073】

【化 46】

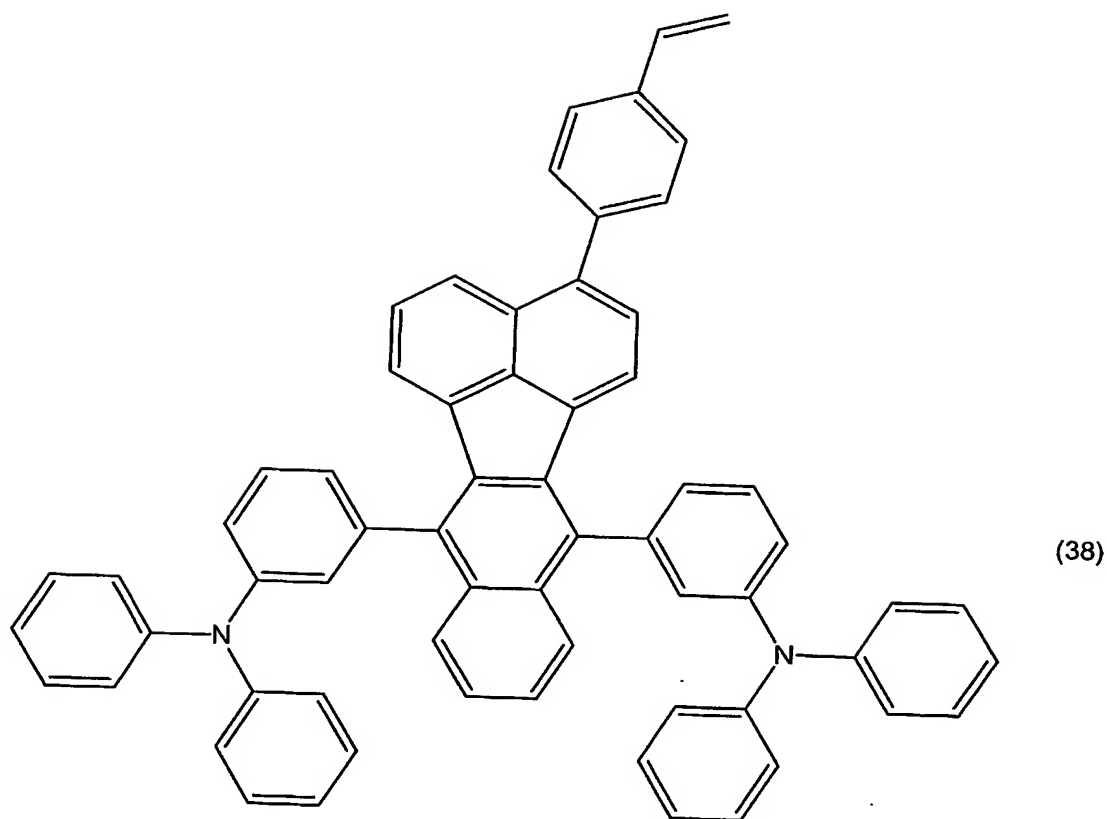


【0074】

【化 47】

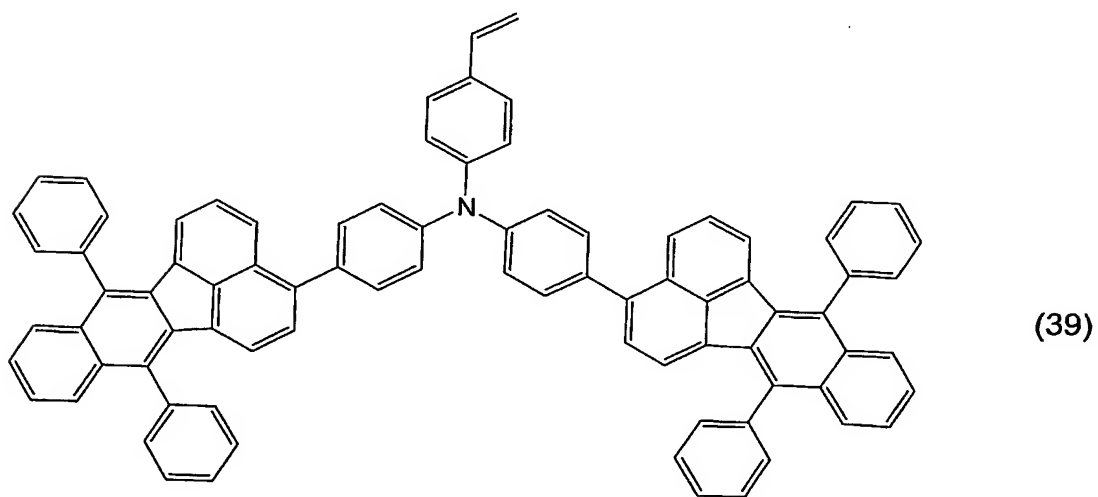


【化 48】



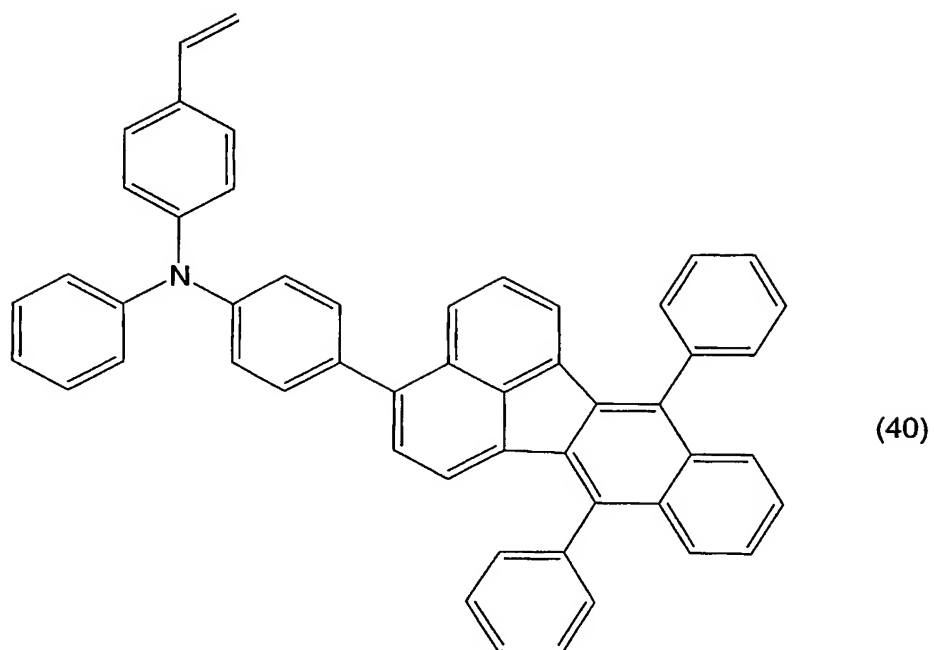
【0076】

【化 49】



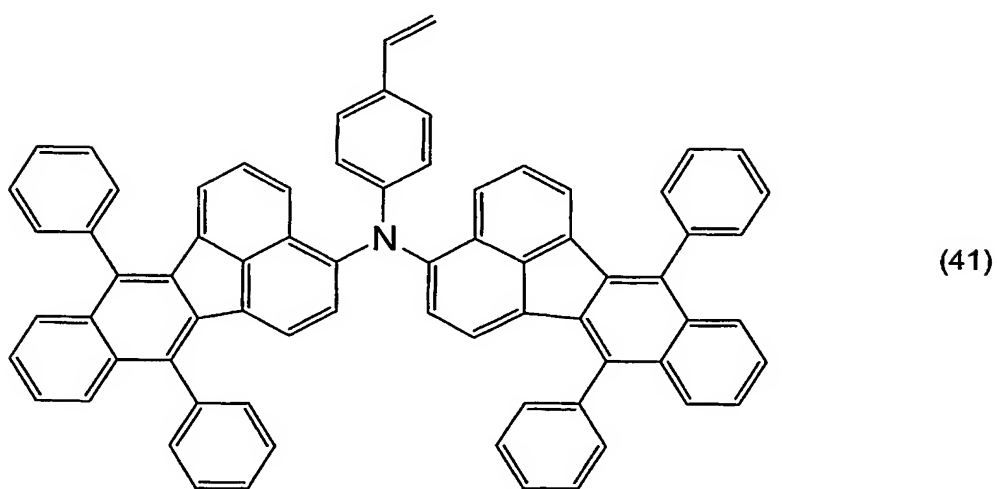
【0077】

【化 50】



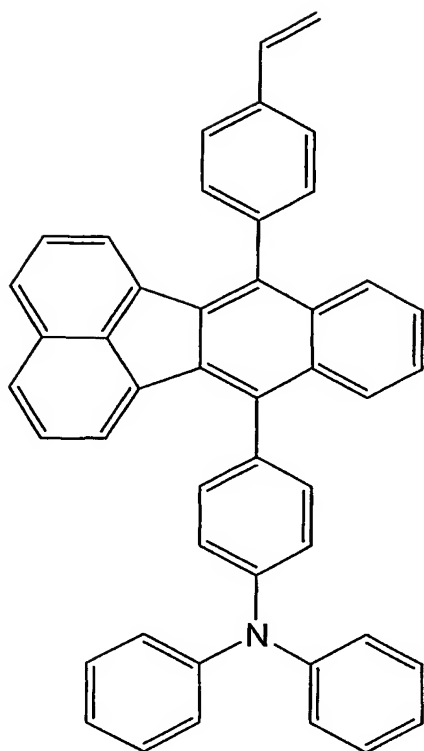
【0078】

【化 51】



【0079】

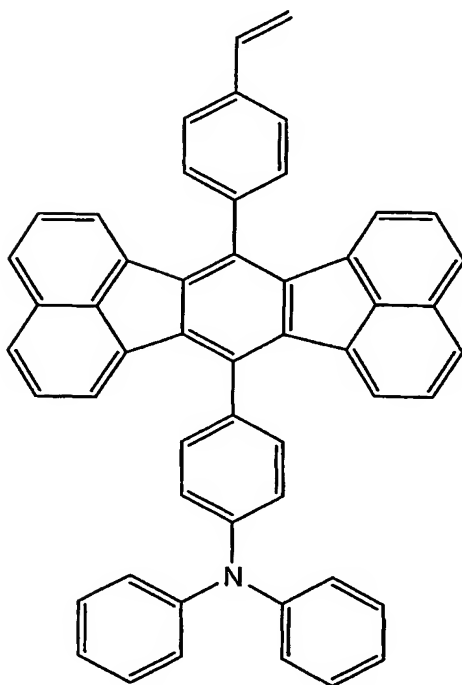
【化 5 2】



(42)

【0080】

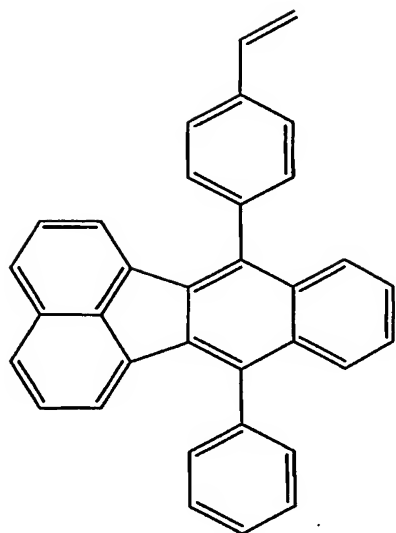
【化 5 3】



(43)

【0081】

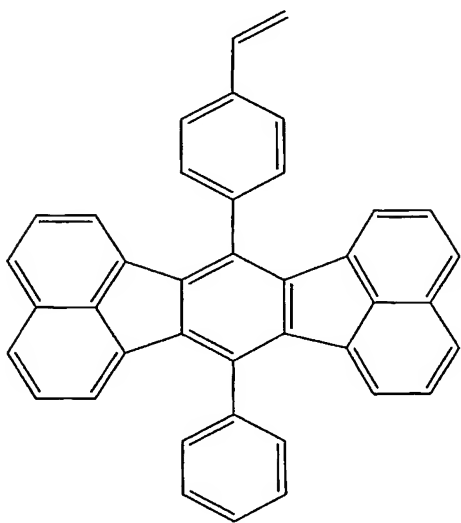
【化 5 4】



(44)

【0082】

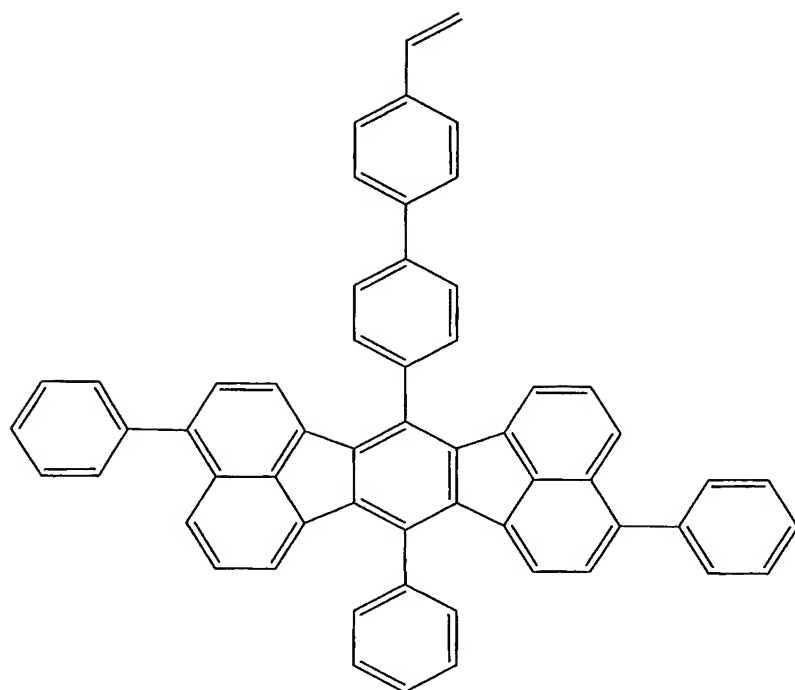
【化 5 5】



(45)

【0083】

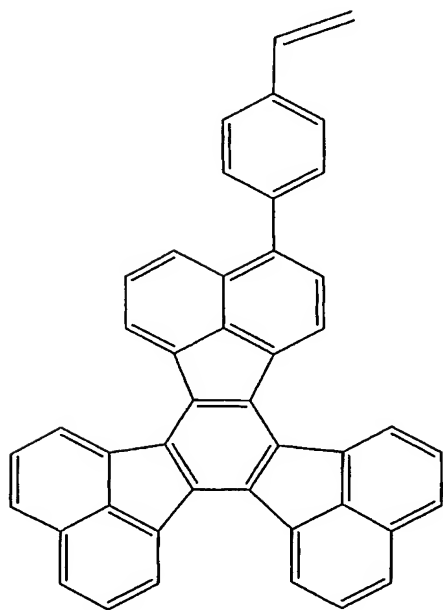
【化 5 6】



(46)

【0084】

【化 5 7】

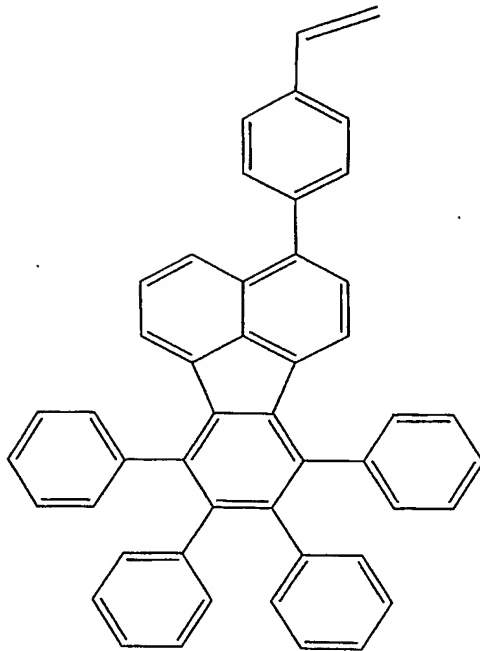


(47)

【0085】



【化 58】



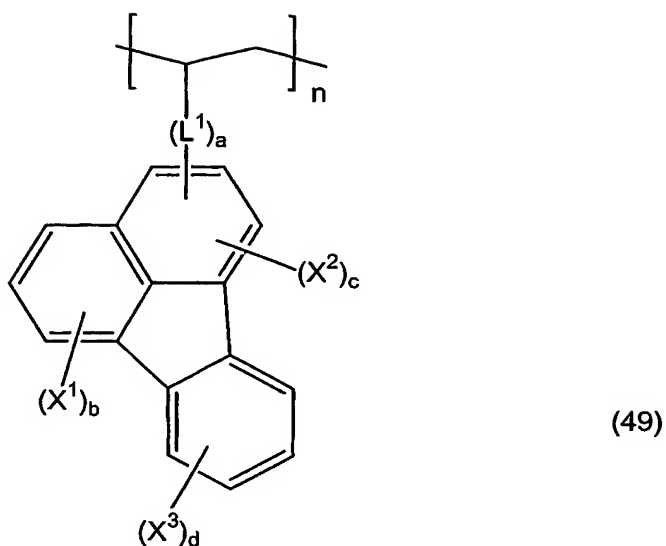
(48)

【0086】

本発明にかかるビニルポリマーは、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物の1種の単独重合体（ホモポリマー）であってもよく、また、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物の2種以上の共重合体（コポリマー）であってもよい。すなわち、当該ポリマーは下記一般式（49）又は（50）で表される構成単位のうち的一方又は双方を有するポリマーである。

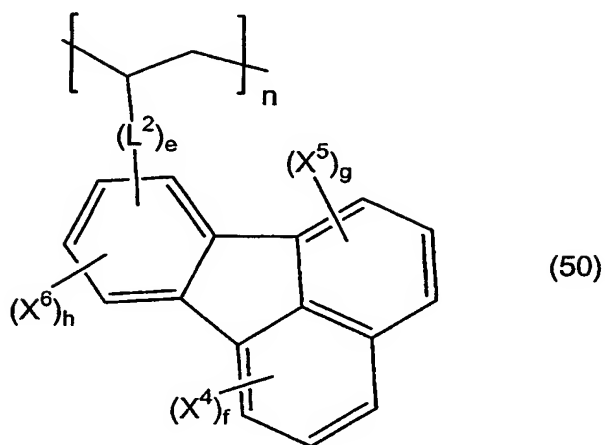
【0087】

【化59】



【0088】

【化60】



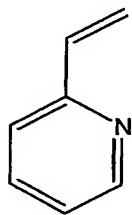
【0089】

また、かかるポリマーは、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物と、当該化合物と異なる構造を有するビニルモノマーとの共重合体であってもよい。例えば、ポリマーの電子輸送性をさらに高める場合には、下記式(51)で表される4-ビニルピリジン、下記式(52)で表される2-ビニルピリジン、下記式(53)で表される1-ビニルイミダゾールなどを併用することができる。また、ポリマーのホール輸送性をさらに高める場合には、下記式(54)で表されるN-ビニルカルバゾール、下記式(55)で表される(4-ビニルフェニル)

ジフェニルアミンなどを併用することができる。これらのビニルモノマーの割合は特に制限されないが、ポリマーを構成する重合性モノマー全量を基準として、好ましくは1～50mol%、より好ましくは1～30mol%である。

【0090】

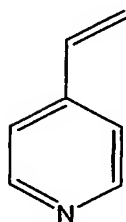
【化61】



(51)

【0091】

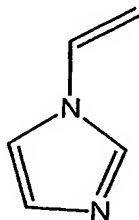
【化62】



(52)

【0092】

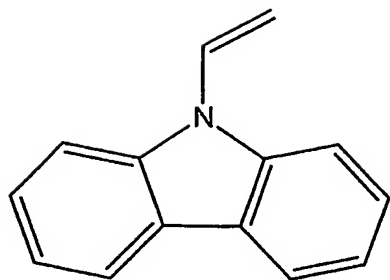
【化63】



(53)

【0093】

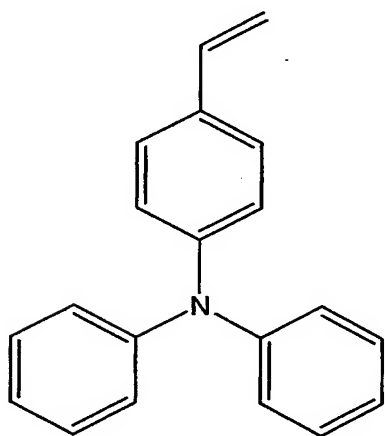
## 【化 6 4】



(54)

## 【0094】

## 【化 6 5】



(55)

## 【0095】

上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を重合させる場合の重合方法は特に制限されず、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法などにより容易に重合可能である。また、得られるポリマーの重量平均分子量は、好ましくは 10,000~1,000,000 である。

## 【0096】

本発明では、有機 EL 素子が備える有機層に上記ポリマーを含有せしめることで、第 1 又は第 2 の電極層それぞれから有機層に注入されるホール及び電子の輸送性（特に電子輸送性）を高めて発光効率を十分に向上させることができる。また、かかるポリマーは耐熱性が高く安定性にも優れるため、高水準の発光効率を長期にわたって安定的に得ることができる。

## 【0097】

なお、上記ポリマーがキャリア輸送性、耐熱性及び安定性に優れる理由は必ずしも明確でないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、一般式(1)又は(2)で表される化合物を用いて得られ、一般式(49)又は(50)で表される構成単位を有するポリマーにおいては、ポリビニル鎖により螺旋構造が形成されると共に、当該螺旋構造の外側に複数のフルオランテン環が所定間隔をもって重なり合うように配置されて、キャリア輸送性(特に電子輸送性)に有効であり且つ安定な周期構造をとることができるものと考えられる。

#### 【0098】

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

#### 【0099】

図1は本発明の有機EL素子の好適な一実施形態を示す模式断面図である。図1に示した有機EL素子9においては、基板1上には陽極層2(第1の電極層)及び絶縁体層6がこの順で積層されており、絶縁体層6の発光領域に対応する部分には陽極層2が露出するように開口部が設けられている。そして、この露出した陽極層2上に、有機層3、陰極層4(第2の電極層)がこの順で積層され、基板1/陽極層2/有機層3/陰極層4の積層構造が形成されている。有機層3には、発光用ドーパントと、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるビニルポリマーと、が含まれている。また、有機EL素子9の陰極層2側の面は、非発光領域の絶縁体層上に設けられたスペーサー7を介して、封止板5により封止されている。

#### 【0100】

(基板)

基板1としては、ガラス、石英などの非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどの結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUSなどの金属基板などを用いることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物などの薄膜を所定基板上に形成したものを用いてもよい。

#### 【0101】

基板1の側を光取出し側とする場合には、基板1としてガラスや石英などの透

明基板を用いることが好ましく、特に、安価なガラスの透明基板を用いることが好ましい。透明基板には、発色光の調整のために、色フィルター膜や蛍光物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜などを設けてもよい。

#### 【0102】

(陽極層)

陽極層 2 は、有機層 3 へのホール注入電極として機能する。そのため、陽極層 2 の材料としては、有機層にホールを効率よく注入できる材料が好ましく、より具体的には、仕事関数が 4.5 ~ 5.5 eV である材料が好ましい。

#### 【0103】

また、基板 1 の側を光取出し側とする場合、有機 EL 素子の発光波長領域である波長 400 ~ 700 nm における透過率、特に RGB 各色の波長における透過率は、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。陽極層 2 の透過率が 50%未満であると、は有機層 3 からの発光が減衰されて画像表示に必要な輝度が得られにくくなる。

#### 【0104】

光透過率の高い陽極層 2 は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。かかる材料としては、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO) などが好ましく、中でも、ITO は、面内の比抵抗が均一な薄膜が容易に得られる点で特に好ましい。ITO 中の  $\text{In}_2\text{O}_3$  に対する  $\text{SnO}_2$  の比は、1 ~ 20 重量%が好ましく、5 ~ 12 重量%がより好ましい。また、IZO 中の  $\text{In}_2\text{O}_3$  に対する  $\text{ZnO}$  の比は 12 ~ 32 重量%が好ましい。上記材料は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0105】

なお、陽極層 2 を構成する酸化物の組成は化学量論組成から多少偏倚していてもよい。例えば、ITO は、通常、 $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{SnO}_2$  とを化学量論組成で含有するが、ITO の組成を  $\text{InO}_x \cdot \text{SnO}_y$  で表すとき、 $x$  は 1.0 ~ 2.0 の範

囲内、 $y$  は 0.8 ~ 1.2 の範囲内であればよい。

#### 【0106】

また、陽極層 2 に酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) などの透明な誘電体を添加することにより、陽極層 2 の仕事関数を調整することができる。例えば、ITO に対して 0.5 ~ 10 mol % 程度の  $\text{SiO}_2$  を添加することにより ITO の仕事関数を増大させ、陽極層 2 の仕事関数を上述の好ましい範囲内とすることができる。

#### 【0107】

陽極層 2 の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば酸化物透明導電膜を用いる場合、その膜厚は、好ましくは 50 ~ 500 nm、より好ましくは 50 ~ 300 nm であることが好ましい。陽極層 2 の膜厚が 500 nm を超えると、光透過率が不十分となると共に、基板 1 からの陽極層 2 の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過性は向上するが、膜厚が 50 nm 未満の場合、有機層 3 へのホール注入効率が低下すると共に膜の強度が低下してしまう。

#### 【0108】

なお、図 1 には基板 1 上に陽極層 2 を配置し、有機層 3 を介して基板 1 から遠い側に陰極層 4 を配置した有機 EL 素子の例を示したが、陽極層 2 及び陰極層 4 の位置は逆であってもよい。基板 1 上に陰極層 4 を配置した場合、陰極層 4 側を光取出し側とすることができるが、この場合には、陰極層 4 が上述の光学的条件及び膜厚条件を満たすことが好ましい。

#### 【0109】

(絶縁体層)

本発明の有機 EL 素子においては、図 1 に示したように、陽極層 2 上の非発光領域には絶縁体層 6 を設けることが好ましい。かかる絶縁層 6 を設けることで、発光面積を制御して色のにじみを抑制することができる。絶縁層 6 の材料としては、一般的な絶縁膜材料、例えば  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などを適宜選択して用いることができる。絶縁体層 6 の膜厚は 1 ~ 7  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。絶縁体層 6 の発光領域に対応する部分には、フォトリソグラフィ及びエッチングの手法により、陽極層 2 が露出するように開口部が設けられ、この露出した陽極層 2 上に有機層

3、陰極層 4（第 2 の電極層）がこの順で積層される。これにより、陽極層 2 と有機層 3 との電気伝導が確保される。

#### 【0110】

（有機層）

有機層 3 は、上述の通り、発光用ドーパントと、本発明にかかるビニルポリマーと、を含有する発光層である。

#### 【0111】

発光用ドーパントは、目的とする発光色に応じて適宜選定可能である。例えば、燐光発光ドーパントとして、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）<sub>3</sub>）などのイリジウム錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金（PtOEP）などのポルフィリン環を有する白金錯体、などを用いることができる。また、青色発光ドーパントとしては、テトラフェニルブタジエン及びその誘導体、スチリルアミン誘導体、フルオランテン誘導体などを用いることができる。発光用ドーパントの割合は、重合前の重合性モノマーの全量に対して、好ましくは 1～15 重量% である。なお、本発明にかかるビニルポリマーは発光ドーパントとしての機能を有するため、有機層 3 は本発明にかかるビニルポリマー以外の発光用ドーパントを含まなくてもよい。

#### 【0112】

有機層 3 は、発光用ドーパントと、本発明にかかるビニルポリマーと、を含有するが、ホール輸送性材料、電子輸送性材料などの他のキャリア輸送性材料をさらに含有してもよい。

#### 【0113】

ホール輸送性材料としては、低分子材料、高分子材料のいずれも使用可能である。ホール輸送性低分子材料としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが挙げられる。また、ホール輸送性高分子材料としては、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフエン／ポリスチレンスルホン酸共重合体（PEDOT／PSS）、ポリアニリン／ポリスチレンスルホン酸共重合体（Pani／PSS）な



どが挙げられる。これらのホール輸送性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0114】

また、電子輸送性材料としては、低分子材料、高分子材料のいずれも使用可能である。電子輸送性低分子材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレン及びその誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、フェナントロリン及びその誘導体、並びにこれらの化合物を配意しとする金属錯体などが挙げられる。また、電子輸送性高分子材料としては、ポリキノキサリン、ポリキノリンなどが挙げられる。これらの電子輸送性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0115】

なお、低分子材料とその使用形態については、例えば、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平3-37992号公報、特開平3-152184号公報などに開示の技術を用いることができる。

#### 【0116】

有機層3の形成は、塗布法により好適に行うことができる。かかる塗布の際には、発光用ドーパント、本発明にかかるビニルポリマー、あるいはさらに必要に応じて用いられる他のキャリア輸送性材料を、所定の溶媒に加えた塗布液が用いられる。塗布液の溶媒としては、本発明にかかるビニルポリマーが溶解し、塗布の際に障害が生じないものであれば特に限定されない。例えば、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系などの有機溶媒を用いることができる。中でも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。本発明にかかるビニルポリマーの溶媒への溶解量は、ビニルポリマーの構造や分子量等に応じて適宜選定されるが、好ましくは0.1重量

%以上である。

#### 【0117】

上記塗布液を、絶縁体層 6 の陽極層 2 が露出した開口部を覆うように塗布し、塗布液から溶媒を除去することで、有機層 3 が形成される。塗布液の塗布方法としては、特に制限されないが、例えば、スピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、インクジェット法、印刷法などが適用可能である。また、塗布液からの溶媒の除去は、減圧下又は不活性ガス雰囲気下、好ましくは 30～200℃、より好ましくは 60～100℃の温度で加熱乾燥することにより行うことができる。

#### 【0118】

有機層 3 の膜厚は特に制限されず、また、形成方法によっても異なるが、好ましくは 5～500 nm、より好ましくは 10～300 nm である。

#### 【0119】

なお、図 1 には、有機層 3 が発光用ドーパント及び本発明にかかるビニルポリマーを含有する発光層のみからなる単層構造の有機 EL 素子の例を示したが、本発明の有機 EL 素子が備える有機層は、複数の層が積層された多層構造であってもよい。

#### 【0120】

例えば、発光層と陽極層との間にホール輸送層を、発光層と陰極層との間に電子輸送層を、それぞれ配置し、陽極層から近い順にホール輸送層／発光層／電子輸送層が積層された多層構造の有機層とすることができる。これにより、陽極層及び陰極層それぞれから発光層に注入されるホール及び電子の注入能力、並びにこれらの電荷の移動度を制御することができる。このような多層構造の有機層においては、ホール輸送層及び電子輸送層の材料としてそれぞれ上述のホール輸送性材料及び電子輸送材料を用いることができるが、発光層又は電子輸送層の一方又は双方が本発明にかかるビニルポリマーを含有することが好ましく、発光層及び電子輸送層の双方が当該ポリマーを含有することが特に好ましい。これにより、有機 EL 素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに高めることができる。

#### 【0121】

## (陰極層)

陰極層 4 は有機層 3 に電子を注入する層として機能する。陰極層 4 の具体的態様としては、無機電子注入層、有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層、金属塩の塗布膜からなる電子注入層などが挙げられる。また、これらの電子注入層に補助電極層が積層した積層体を陰極層 4 としてもよい。かかる積層体の場合、無機電子注入層、有機金属錯体の塗布膜、金属塩の塗布膜が有機層 3 に近い側に配置され、補助電極層は有機層 3 から遠い側に配置される。

## 【0122】

無機電子注入層を形成する場合には、有機層 3 への電子注入が容易となるように、仕事関数が低い無機材料を選択することが好ましい。かかる無機材料としては、Li、Na、K、Cs などのアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba などのアルカリ土類金属、LiF、CsI などのアルカリハロゲン化物などが挙げられる。また、La、Ce、Sn、Zn、Zr などのアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性が近い金属を用いることができる。これらの中でも、Ca は仕事関数が非常に低いため特に好ましい。

## 【0123】

無機電子注入層の膜厚は、有機層 3 への電子注入が可能であれば特に制限されないが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を用いる場合は、好ましくは 0.1 ~ 100 nm、より好ましくは 1.0 ~ 50 nm である。また、アルカリハロゲン化物を用いる場合の膜厚は、有機層 3 への電子注入能力の点からできるだけ薄い方が好ましく、具体的には、10 nm 以下が好ましく、1 nm 以下がより好ましい。

## 【0124】

また、有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層は、例えば、有機金属錯体を所定溶媒に加えた塗布液を、スピンコート法などの塗布法により有機層 3 上に塗布し、塗布液から溶媒を除去することで形成可能である。かかる有機金属錯体としては、 $\beta$ -ジケトナト錯体、キノリノール錯体などが使用可能である。有機金属錯体が有する金属は、仕事関数が低いものであれば特に制限されないが、例えば、Li、Na、K、Cs などのアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba などの

アルカリ土類金属、さらには、L a、C e、S n、Z n、Z rなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性に近い金属が挙げられる。また、有機金属錯体の塗布膜に電子輸送性高分子材料等をさらに含有せしめることで、電子注入層の電気特性や有機層 3 に対する密着性をさらに向上させることができる。有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層の膜厚は、有機層 3 への電子注入能力の点から、できるだけ薄い方が好ましく、具体的には、10 nm以下が好ましく、1 nm以下がより好ましい。

#### 【0125】

有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層と保護電極層との合計の膜厚、すなわち陰極層 4 全体の膜厚は、有機層 3 への電子注入が可能であれば特に制限されないが、陰極層 4 全体の膜厚は好ましくは50～500 nmである。なお、電子注入層に対する保護電極層の膜厚が薄すぎると上述の効果が十分に得られなくなり、また、補助電極の膜厚が厚すぎると補助電極層による応力が増大してダークスポットの成長速度が大きくなる傾向にある。

#### 【0126】

また、金属塩の塗布膜からなる電子注入層は、金属塩を所定溶媒に加えた塗布液を、スピンコート法などの塗布法により有機層 3 上に塗布し、塗布液から溶媒を除去することにより形成可能である。かかる金属塩に含まれる金属としては、A g、A l、A u、B e、B i、C o、C u、F e、G a、H g、I r、M o、M n、N b、N i、O s、P b、P d、P t、R e、R u、S b、S n、T i、Z rなどが挙げられる。

#### 【0127】

また、当該金属塩は有機金属塩、無機金属塩のいずれであってもよい。有機金属塩としては、置換又は未置換の脂肪族カルボン酸塩、二価カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、アルコラート、フェノラート、ジアルキルアミドなどが挙げられる。また、無機金属塩としてはハロゲン化物などが挙げられる。

#### 【0128】

脂肪族カルボン酸塩の脂肪族カルボン酸は、飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸のいずれであってもよい。飽和脂肪族カルボン酸塩としては、酢

酸、プロピオン酸、オクタン酸、イソオクタン酸、デカン酸、ラウリン酸などの金属塩が挙げられる。また、不飽和脂肪族カルボン酸塩としては、オレイン酸、リシノレイン酸、リノール酸などの金属塩が挙げられる。

#### 【0129】

二価カルボン酸塩としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸など二価カルボン酸の金属塩が挙げられる。

#### 【0130】

芳香族カルボン酸塩としては、安息香酸、*o*-*tert*-ブチル安息香酸、*m*-*tert*-ブチル安息香酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸などの金属塩が挙げられ、中でもサリチル酸の金属塩が好ましい。

#### 【0131】

アルコラートはアルコールの金属塩である。アルコラートを構成するアルコール成分としては、例えば、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールなどの一級アルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどの二級アルコール、*tert*-ブチルアルコールなどの三級アルコールなどが挙げられる。

#### 【0132】

フェノラートはフェノール類の金属塩である。フェノラートを構成するフェノール成分が有する水酸基の個数は特に制限されないが、好ましくは1～2個である。また、かかるフェノール成分は水酸基の他に置換基（好ましくは炭素数1～8の直鎖又は分岐アルキル基）を有していてもよい。本発明では、フェノール、ナフトール、4-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

#### 【0133】

また、無機金属塩であるハロゲン化物としては、例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素などの金属塩が挙げられる。

#### 【0134】

これらの電子注入層上には補助電極層を設けることが好ましい。これにより、有機層3への電子注入効率を向上させることができ、また、有機層3や電子注入

層への水分又は有機溶媒の侵入を防止することができる。補助電極層の材料としては、仕事関数及び電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に電子注入層が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性などに応じて適宜選択することが好ましい。補助電極層に用いられる材料としては、具体的には、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Niなどが挙げられるが、中でもAl及びAgなどの低抵抗の金属を用いると電子注入効率をさらに高めることができる。また、TiNなどの金属化合物を用いることにより一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、2種以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。

#### 【0135】

(スペーサー及び封止板)

図1に示したように、有機EL素子9の陰極層4側を封止板5により封止することで、有機層3、さらには陽極層2及び陰極層4の劣化を防止することができる。この際、絶縁層6上の非発光領域にスペーサー7を配置し、スペーサー7と封止板5とを接着することにより、有機EL素子9の陰極層4側表面と封止板5との接触を防止することができる。スペーサー7は、有機材料、無機材料（金属材料を含む）のいずれであってもよい。また、フォトレジストや感光性ポリイミドなどの感光性材料を用い、フォトリソグラフィなどの手法によりスペーサー7を形成することもできる。さらには、接着剤とガラススペーサーなどの絶縁体とを混合し、その混合物をスペーサー7の形成領域に塗布してもよい。

#### 【0136】

有機EL素子9の陰極層4側表面と封止板5及びスペーサー7とにより形成される空間には封止ガスを封入することが好ましい。かかる封止ガスとしては、Ar、Heなどの不活性ガスを用いることが好ましい。封止ガスの水分含有量は、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である。なお、封止ガスの水分含有量の下限值については特に制限されないが、0.1ppm程度であれば、有機層3、陽極層2、陰極層4など

の劣化防止効果が高く非常に好ましい。

#### 【0137】

上記実施形態によれば、本発明にかかるビニルポリマーを有機層 3 に含有せしめることで、陽極層 2 及び陰極層 4 のそれぞれから有機層に注入されるホール及び電子の輸送性（特に電子輸送性）を高めて発光効率を十分に向上させることができる。また、かかるポリマーは耐熱性が高く安定性にも優れるため、高水準の発光効率を長期にわたって安定的に得ることができる。かかる有機 EL 素子は、有機 EL ディスプレイ、さらにはメモリ読み出しや書き込みに利用される光ピックアップ、光通信の伝送路に設けられる中継装置、フォトカプラなどの様々な光応用デバイスの分野で非常に有用である。

#### 【0138】

次に、本発明の有機 EL ディスプレイについて説明する。

#### 【0139】

図 2 は、本発明の有機 EL ディスプレイの好適な一実施形態を示すブロック図である。図 2 に示した有機 EL ディスプレイはパッシブ駆動方式のものであり、青色発光素子を励起光源とする色変換方式の有機 EL ディスプレイである。なお、色変換方式とは、三色の蛍光元素を高エネルギー線の可視光発光により励起する方法である。色変換方式の場合、有機 EL 素子の有機層において青色発光を生じさせ、その青色発光を励起光エネルギー線として緑色及び赤色の蛍光面を励起して緑色光及び赤色光を得ることが多い。青色が緑色及び赤色に変換されるため色変換方式と呼ばれる。

#### 【0140】

図 2 中、表示部 14 は、基板 1、基板 1 の一側に形成された陽極層 2（第 1 の電極層）、陽極層 2 上に形成された有機層 3、及び有機層 3 上に形成された陰極層 4（第 2 の電極層）で構成される複数の有機 EL 素子 9 が二次元配列されたものである。ここで、有機 EL 素子 9 のそれぞれにおいては、3 個の発光領域（例えば 13 a、13 b、13 c）に対応して、本発明にかかるビニルポリマー及び青色発光用ドーパントを含有する 3 個の有機層 3（発光層）が形成されている。なお、3 個の発光領域のうち、1 個は青色発光領域であり、残りの 2 つは緑色発

光領域及び赤色発光領域である。

#### 【0141】

基板1の材料としては、例えば、ガラス、石英、樹脂などの透明又は半透明の材料が好ましい。

#### 【0142】

基板1上には、上述のように、1個の有機EL素子に形成される3個の発光領域のうちの2つに対応する領域に蛍光変換フィルター膜が設けられ、当該蛍光変換フィルター膜により発光色のコントロールが行われて緑色発光領域及び赤色発光領域となる。蛍光変換フィルター膜が設けられない発光領域は青色発光領域である。

#### 【0143】

蛍光変換フィルター膜は、有機層3での電界発光による光を吸収し、膜中の蛍光体から吸収光と異なる色の光を放出することで発光色の色変換を行うものであり、一般的には蛍光体、光吸収体及びバインダーを含んで構成される。蛍光変換フィルター膜の形成は、フォトリソグラフィや印刷などの手法を利用したパターンニングにより行うことができる。この場合、蛍光変換フィルター膜の材料は、微細なパターンニングを形成可能なものが好ましく、また、上層（陽極層2など）の形成工程でダメージを受けにくいものが好ましい。

#### 【0144】

蛍光変換フィルター膜に含まれる蛍光体としては、蛍光量子収率が高いものが好ましく、また、レーザー色素のように発光素子の発光波長領域での光吸収性が高いものが好ましい。かかる蛍光体としては、例えば、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、サブフタロなどを含むフタロシアニン系化合物、ナフトロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物などが挙げられる。なお、蛍光体自体の光吸収性が不十分である場合には光吸収体を併用することが好ましく、かかる光吸収体としては蛍光を消光しないものが好ましい。

#### 【0145】

バインダーは、蛍光を消光しないものであれば特に制限されず、公知のバイン



ダーの中から適宜選択して用いることができる。

【0146】

また、有機EL素子9の構成材料や蛍光変換フィルター膜が吸収し得る短波長の外交をカットするカラーフィルターを蛍光変換フィルター膜と組み合わせると、素子の耐光性や表示コントラストがさらに向上するので好ましい。

【0147】

また、表示部14においては、2個の陽極層2が、それぞれ有機EL素子9の3個の発光領域13a～13cを通るように、基板1上及び蛍光変換フィルター膜上に相互に並列に形成されている。ここで、陽極層2は、発光領域13a～13cを完全に覆わずに、発光領域13a～13cそれぞれの一部が露出するように配置されている。また、陽極層2は複数（図2では2個）の有機EL素子の共通電極であり、各陽極層2の一端には後述する電力供給部8が電氣的に接続されている。このようなストライプ状の陽極層2は、例えば、蛍光変換フィルター膜がパターニングされた基板1上にITO膜を成膜した後、パターニング及びエッチング処理を行うことにより形成可能である。

【0148】

なお、詳細は図示していないが、陽極層2を形成した後、その上にSiO<sub>2</sub>層やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層などの絶縁体層を設けることが好ましい。そして、発光領域に対応する絶縁体層の領域をエッチング等により開口し、この開口部に有機層3を形成することが好ましい。

【0149】

また、表示部14においては、本発明にかかるビニルポリマー及び青色発光用ドーパントを含有する有機層3が、有機EL素子9の各発光領域に対応して、陽極層2を跨いで発光領域を覆うように形成されている。かかる有機層3はスピニングコート法などの塗布法により好適に形成することができる。

【0150】

また、表示部14においては、6個の陰極層4が、有機EL素子9の発光領域に対応して有機層3上を通るように形成されている。陰極層4それぞれは複数（図2では2個）の有機EL素子の共通電極であり、各陰極層4の一端には後述す

るスイッチング部 10 が電氣的に接続されている。

#### 【0151】

本実施形態のようにパッシブ駆動方式の有機 EL ディスプレイの場合には、図 2 に示したようにストライプ状の陽極層 2 とストライプ状の陰極層 4 とを互いに直交するように配置することが好ましい。このとき、各発光領域における陽極層 2 と陰極層 4 との交点が発光領域の画素に相当する。

#### 【0152】

表示部 14 の非発光領域には、有機 EL 素子 9 毎にスペーサー 7 が設けられている。このスペーサー 7 に封止板（図示せず）を接着することで、陰極層 4 側の面が封止される。

#### 【0153】

図 2 に示した有機 EL ディスプレイにおいては、表示部 14 における表示をコントロールする駆動部 11 が、陽極層 2 及び陰極層 4 に電流又は電圧を供給する電力供給部 8、有機 EL 素子 9 に点滅の制御信号を送るスイッチング部 10 及びこれらの制御論理回路 12 を含んで構成されている。電力供給部 8 は陽極層 2 に、スイッチング部 10 は陰極層 4 にそれぞれ電氣的に接続されており、また、電力供給部 8 とスイッチング部 10 とは制御論理回路 12 を介して電氣的に接続されている。表示部 14 における有機 EL 素子 9 の駆動方式は特に制限されず、例えば、直流駆動、パルス駆動、交流駆動などが適用可能である。駆動の際には、直流、パルス又は交流の電流又は電圧を供給することが好ましく、印加電圧としては 2～30 V 程度が好ましい。

#### 【0154】

上記実施形態によれば、本発明にかかるビニルポリマー及び青色発光ドーパントを有機層 3 に含有せしめることで、発光領域において色純度の高い青色発光を得ることができ、またその特性を長期にわたって安定的に維持することができる。この青色発光は、青色発光領域においてはそのまま基板 1 側から取り出される。また、緑色発光領域及び赤色発光領域においては、それぞれ青色発光を励起光エネルギー線として蛍光変換フィルター膜中の緑色及び赤色に対応する蛍光体を励起することによって、緑色光及び赤色光が基板 1 側から取り出される。従って

本実施形態により、輝度や色表示機能に優れ、さらには、耐熱性が高く長寿命の有機ELディスプレイが実現可能となる。

#### 【0155】

なお、本発明の有機ELディスプレイは上記実施形態に限定されるものではなく、想定されるディスプレイ製品に必要な輝度、寿命、消費電力、コストなどを勘案して決定することができる。例えば、図2にはいわゆるパッシブ駆動方式の有機ELディスプレイを示したが、本発明の有機ELディスプレイは、ポリシリコンTFTなどを用いたアクティブ駆動方式のフルカラーディスプレイであってもよい。

#### 【0156】

また、本発明の有機ELディスプレイをフルカラーディスプレイとする場合、赤、緑、青(RGB)の三原色の発光素子を形成することによりフルカラー表示が実現されるが、フルカラー表示方式は、上記実施形態で示した色変換方式の他、RGB三色並置方式、白色発光方式などのいずれであってもよい。RGB三色並置方式は、RGB三色の発光素子をそれぞれ発光させる表示方式である。また、白色発光方式は、液晶表示装置などに用いられる三色カラーフィルターにより、白色発光の波長の一部をカットしてフルカラー表示する方式である。白色発光方式及び色変換方式の場合、三色の発光素子を用意する必要はなく、発光素子の形成を簡素化でき、大面積化にも容易に対応できる。

#### 【0157】

本発明の有機ELディスプレイにおいては、有機EL素子の発光層に添加する発光用ドーパントを適宜選択することにより、上記のいずれのカラー表示方式であっても適用することができる。例えば、有機EL素子の有機層に青色発光用ドーパントを含有せしめて発光層とすることで、色変換方式を好ましく適用することができる。また、有機EL素子の発光層に燐光発光用ドーパントを含有せしめることで、燐光発光によるRGB三色並置方式を好ましく適用することができる。

#### 【0158】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

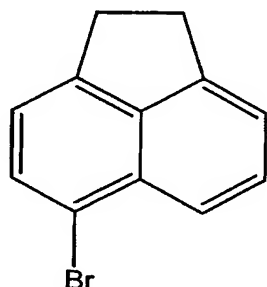
## 【0159】

## [実施例 1]

下記式(56)で表される5-ブロモアセナフテン12.5g(53.6mmol)と、下記式(57)で表される2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノー1,4-ベンゾキノン(DDQ)13.4g(59mmol)とを、大気中でトルエン100mlに溶解し、130℃にて6時間反応させた。粗生成物をヘキサンで抽出した後、カラムクロマトグラフィにより精製し、下記式(58)で表される5-ブロモアセナフチレン6.0gを黄色固体として得た。

## 【0160】

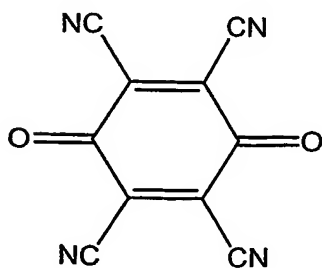
## 【化66】



(56)

## 【0161】

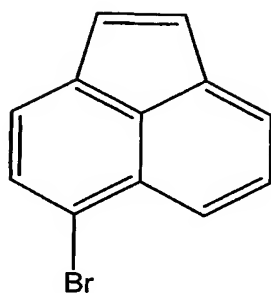
## 【化67】



(57)

## 【0162】

## 【化 6 8】



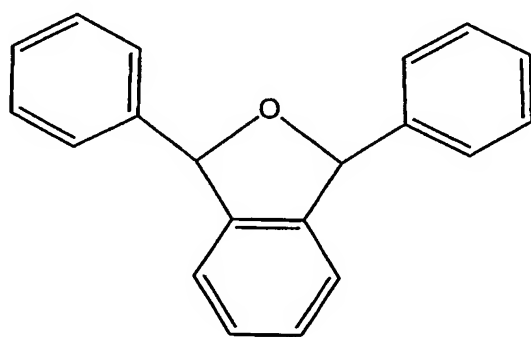
(58)

## 【0163】

次に、得られた5-ブロモアセナフチレン4.3g (18.5mmol) と、下記式(59)で表される1,3-ジフェニルベンゾフラン5.0g (18.5mmol) とを、窒素雰囲気下でトルエン100mlに溶解し、120℃にて24時間反応させた。反応液からトルエンを留去した後、窒素雰囲気下で酢酸150ml (18.5mmol) を加えて145℃にて1時間反応させた。さらに、臭化水素を加え、110℃にて30分反応させた。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィにより精製し、下記式(60)で表される3-ブロモ-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテン3.5gを黄色固体として得た。

## 【0164】

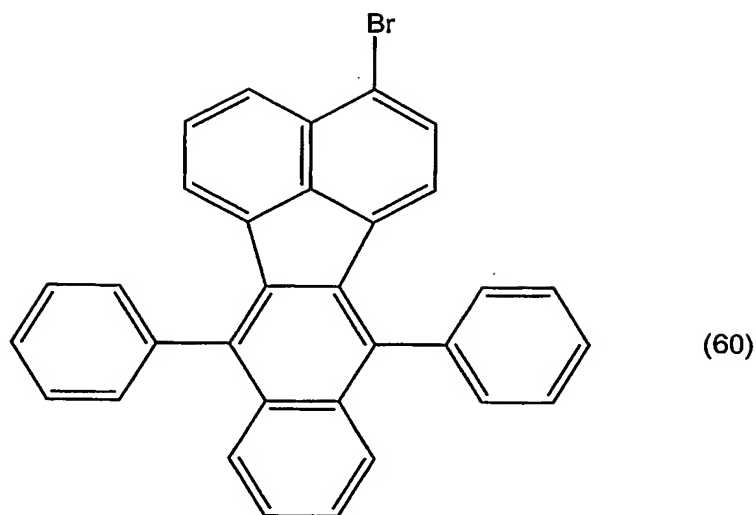
## 【化 6 9】



(59)

## 【0165】

【化 70】

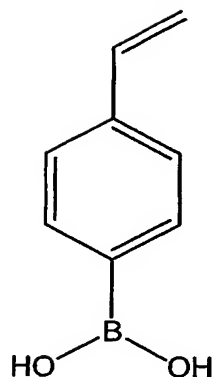


【0166】

次に、得られた 3-ブromo-7, 12-ジフェニルベンゾフルオランテン 3. 4 g (7.0 mmol)、下記式 (61) で表される 4-ビニルフェニルボロン酸 1.6 g (10.0 mmol)、及びテトラキストリフェニルフォスフィノパラジウム ( $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ ) 0.25 g を、窒素雰囲気中でトルエン 15 ml とエタノール 4 ml との混合溶媒に溶解して溶液を得た。得られた溶液に 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 8 ml を加え、90℃にて 24 時間反応させた。粗生成物をエーテルで抽出した後、カラムクロマトグラフィにより精製し、式 (7) で表される 3-(4-ビニルフェニル)-7, 12-ジフェニルベンゾフルオランテン 3.1 g を薄い黄色の固体として得た。得られた 3-(4-ビニルフェニル)-7, 12-ジフェニルベンゾフルオランテンの構造は、核磁気共鳴法 (NMR 法)、赤外線吸収分析法 (IR 法)、質量スペクトル分析法 (MS 法) を用いて同定した。

【0167】

【化 71】



(61)

【0168】

次に、3-(4-ビニルフェニル)-7, 12-ジフェニルベンゾフルオランテン 2 g と、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルパーオキサイド (BPO) 20 mg とを、テトラヒドロフラン (THF) 15 ml に溶解し、窒素雰囲気下、70℃にて48時間保持し、重合反応させた。反応終了後、良溶媒として THF、貧溶媒としてメタノールを用いて再沈殿を3回行い、さらに、貧溶媒を酢酸エチルに代えて同様の再沈殿を3回行って、3-(4-ビニルフェニル)-7, 12-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマー 1.73 g を得た。得られたビニルポリマーの重量平均分子量は 49,000 であった。

【0169】

このようにして得られたビニルポリマーの2重量%トルエン溶液を調製し、発光層形成用塗布液とした。

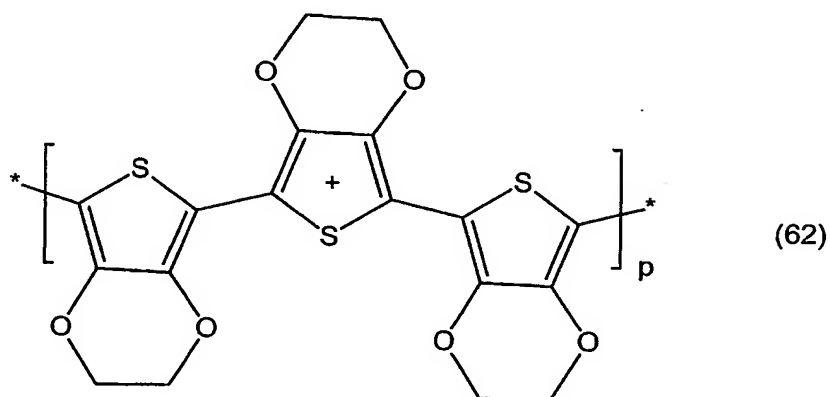
【0170】

陽極層としてのITO膜が形成された基板上に、下記式(62)～(64)で表される構成単位を有するポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸共重合体 (PEDOT/PSS) を含む塗布液を、スピンコート法により塗布し、110℃にて5分間真空乾燥して膜厚 500 Å のホール輸送層を形成した。次に、ホール輸送層上に、上記の発光層形成用塗布液を塗布し、110℃にて5分間真空乾燥して膜厚 1000 Å の発光層を形成した。さらに、この発光層上に、電子注入層としての LiF 層 (膜厚 6 Å)、及び補助電極としての Al 層

(膜厚 2500 Å) をこの順で真空蒸着して陰極層を形成し、陰極層側の面を封止して目的の有機 EL 素子を得た。

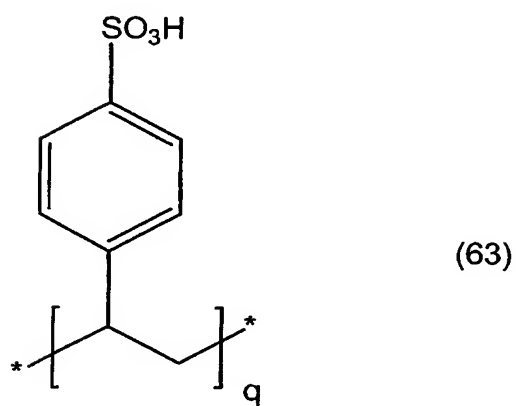
【0171】

【化72】



【0172】

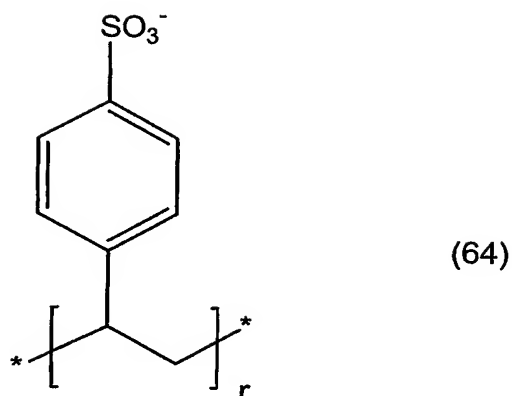
【化73】



【0173】



【化 7 4】



【0174】

得られた有機EL素子においては、3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマーに由来する青色発光が得られ、その電流効率は $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流駆動時に $0.8\text{ cd/A}$ であった。また、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度が半減するまでの寿命（輝度半減寿命、以下同じ）は180時間であった。

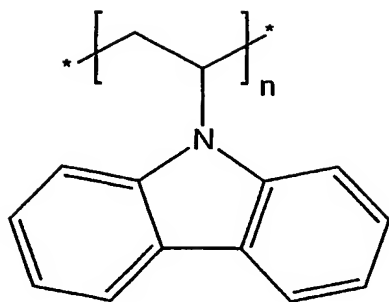
【0175】

〔実施例 2〕

ホール輸送性ホストポリマーとしての下記式(65)で表されるポリビニルカルバゾール(PVK)と、実施例1で得られたビニルポリマー(3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマー)とをモル比70:30でブレンドした。このブレンド物の2.0重量%トルエン溶液を調製し、発光層形成用塗布液を得た。

【0176】

【化 75】



(65)

【0177】

このようにして得られた塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子においては、3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマーに由来する青色発光が得られ、その電流効率は  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動時に  $1.0 \text{ cd/A}$  であった。また、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は 200 時間であった。

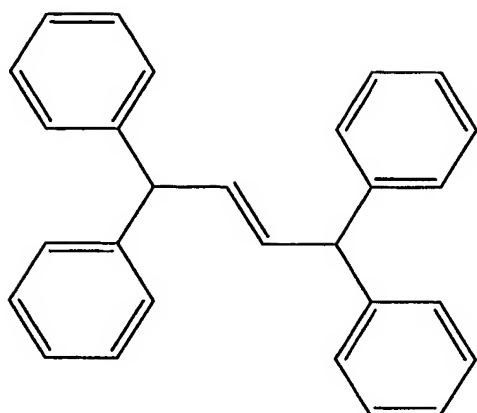
【0178】

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして 3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマーを合成し、当該ビニルポリマーの 2 重量%トルエン溶液を調製した。さらに、青色発光ドーパントとして、下記式 (66) で表されるテトラフェニルプタジエンを、ビニルポリマー中のモノマー単位に対して 2 重量%の割合で添加し、発光層形成用塗布液を得た。

【0179】

【化76】



(66)

【0180】

このようにして得られた塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られ、その電流効率は $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流駆動時に $2.1\text{ cd/A}$ であった。また、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は330時間であった。

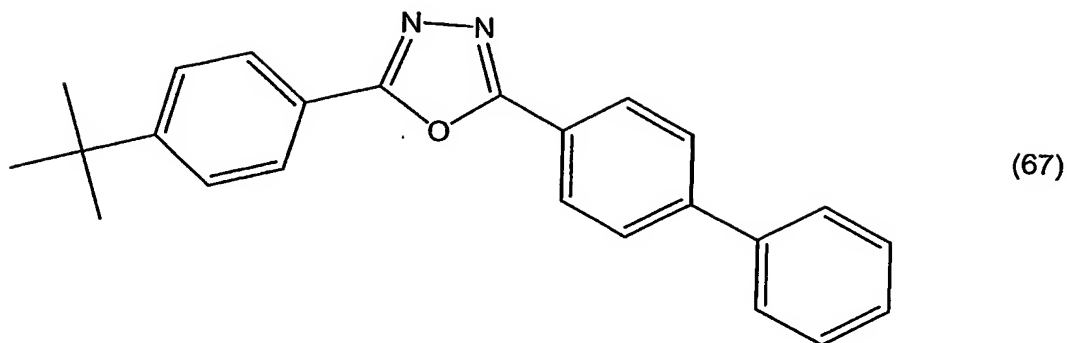
【0181】

〔実施例4〕

上記式(65)で表されるポリビニルカルバゾールと、電子輸送性分子としての下記式(67)で表されるオキサジアゾールとをモル比70:30でブレンドし、ブレンド物の2.0重量%トルエン溶液を調製した。さらに、下記式(68)で表されるポリ-1-(4-ビニルフェニル)-2,2-(3,7,12-トリフェニルベンゾフルオランテン)-イル-アミンをポリビニルカルバゾールのモノマー単位に対して2重量%の割合で添加し、発光層形成用塗布液を得た。

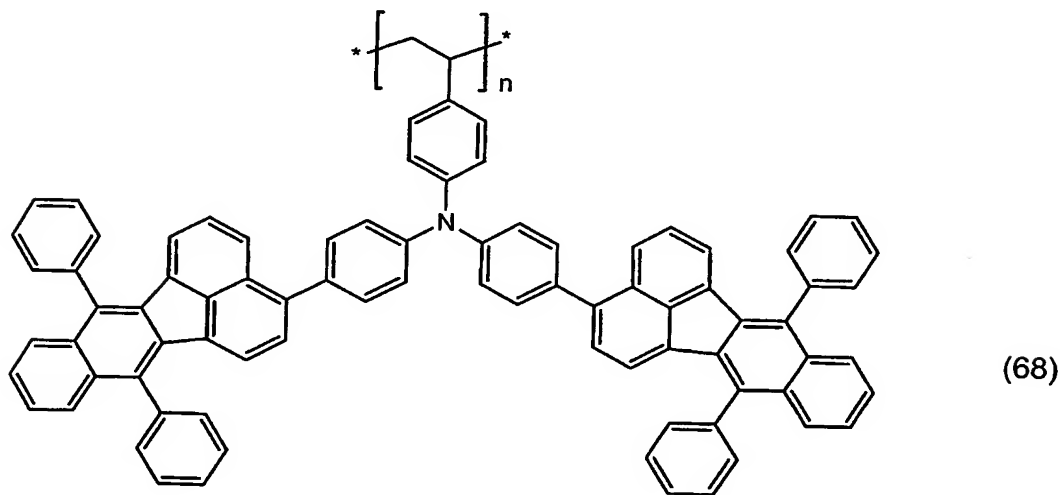
【0182】

【化 77】



【0183】

【化 78】



【0184】

このようにして得られた塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子においては、ポリ-1-(4-ビニルフェニル)-2,2-(3,7,12-トリフェニルベンゾフルオランテン)-イル-アミンに由来する青色発光が得られ、その電流効率は  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動時に  $3.0 \text{ cd/A}$  であった。また、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は 500 時間であった。

【0185】

【実施例 5】

上記式 (7) で表される 3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニル

ベンゾフルオランテン 0.53 g と、上記式 (54) で表される N-ビニルカルバゾール 0.47 g と、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルパーオキサイド (BPO) 10 mg と、をテトラヒドロフラン (THF) 6.7 mL に溶解し、窒素雰囲気下、70℃にて48時間保持し、重合反応させた。反応終了後、良溶媒として THF、貧溶媒としてメタノールを用いて再沈殿を3回行い、さらに、貧溶媒を酢酸エチルに代えて同様の再沈殿を3回行って、3-(4-ビニルフェニル)-7,12-ジフェニルベンゾフルオランテン (30 mol%) と N-ビニルカルバゾール (70 mol%) とをモノマー単位とするビニルコポリマー 0.6 g を得た。得られたビニルコポリマーの重量平均分子量は 12,000 であった。次に、このビニルコポリマーの 2 重量% トルエン溶液を調製し、発光層形成用塗布液とした。

#### 【0186】

このようにして得られた塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子においては、ビニルコポリマーのフルオランテン構造に由来する青色発光が得られ、その電流効率は  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動時に  $2.5 \text{ cd/A}$  であった。また、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は 350 時間であった。

#### 【0187】

##### [実施例 6]

実施例 5 と同様にしてビニルコポリマーの 2.0 重量% トルエン溶液を調製し、さらに、発光用ドーパントとしてテトラフェニルブタジエンをビニルコポリマー中のモノマー単位に対して 2 重量% の割合で添加し、発光層塗布溶液とした。

#### 【0188】

このようにして得られた塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子においては、ビニルコポリマーのフルオランテン構造及びテトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られ、その電流効率は  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動時に  $2.5 \text{ cd/A}$  であった。また、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動により寿命試験を行ったと

ころ、輝度半減寿命は 400 時間であった。

#### 【0189】

##### [比較例 1]

実施例 1 における 1-(4-ビニルフェニル)-4,9-ジフェニルベンゾフルオランテンをモノマー単位とするビニルポリマーの代わりに、ポリビニルカルバゾール (PVK) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色の発光が得られ、その電流効率は  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動時に  $1.6 \text{ cd/A}$  であった。また、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命はわずかに 4 時間であった。

#### 【0190】

##### [比較例 2]

先ず、実施例 1 と同様にして、PEDOT/PSS を含む塗布液を ITO 基板上に塗布し、乾燥させて膜厚  $500 \text{ \AA}$  のホール輸送層を形成した。次に、青色の蛍光を発する  $\pi$  共役高分子であるポリ[2-(6-シアノ-6-メチルヘプチロキシ)-1,4-フェニレン (CN-PPP、重量平均分子量 10,000)] の 1.5 質量%キシレン溶液をホール輸送層上に塗布し、 $180^\circ\text{C}$  で 1 時間真空乾燥して膜厚  $1,000 \text{ \AA}$  の発光層を形成した。さらに、発光層上に、電子注入層としての Ca 層 (膜厚  $60 \text{ \AA}$ )、及び補助電極層としての Al 層 (膜厚  $2,500 \text{ \AA}$ ) をこの順で真空蒸着しての陰極層を形成し、陰極層側の面を封止して有機 EL 素子を得た。

#### 【0191】

得られた有機 EL 素子においては、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流駆動による発光は確認できなかった。

#### 【0192】

##### [比較例 3]

CN-PPP の固形分に対して 3 質量%の割合でテトラフェニルブタジエンをドーパントとして添加して発光層形成用塗布液を調製した。この塗布液を用いて発光層を形成したこと以外は比較例 2 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。

## 【0193】

得られた有機EL素子においては青色発光が得られたが、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流駆動時の電流効率 $0.1\text{ cd/A}$ 未満であった。

## 【0194】

## 【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の有機EL素子及び有機ELディスプレイによれば、耐熱性、寿命及び発光効率の全てが高水準で達成可能となり、優れた輝度及び色表示機能を長期にわたって安定的に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の有機EL素子の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

## 【図2】

本発明の有機ELディスプレイの好適な一実施形態を示すブロック図である。

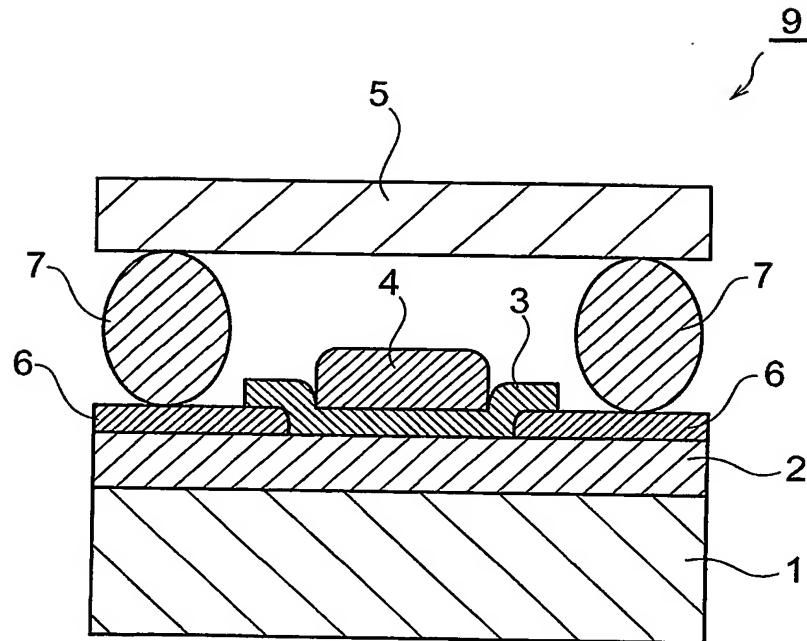
## 【符号の説明】

1…基板、2…陽極層（第1の電極層）、3…有機層、4…陰極層（第2の電極層）、5…封止板、6…絶縁体層、7…スペーサー、8…電力供給部、9…有機EL素子、10…スイッチング部、11…駆動部、12…制御論理回路、13…発光領域、14…表示部。

【書類名】

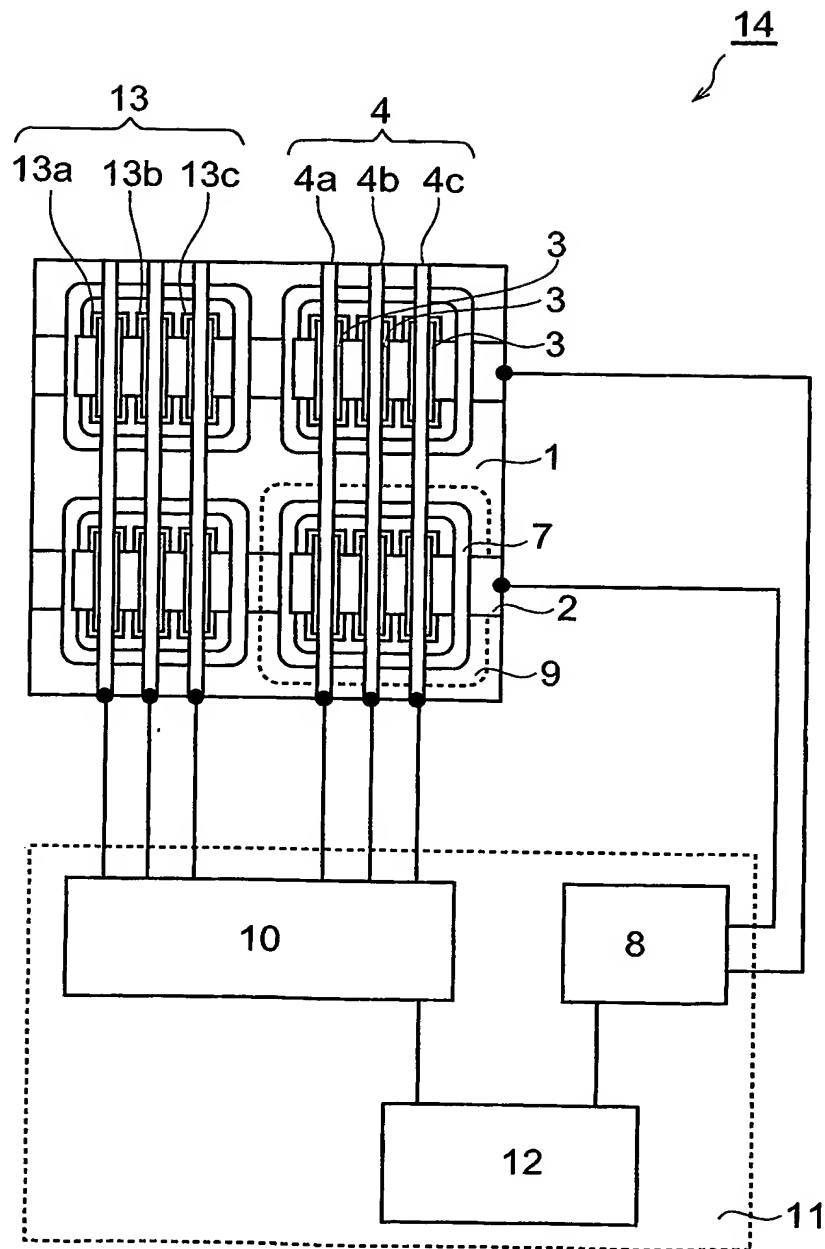
図面

【図 1】





【図 2】



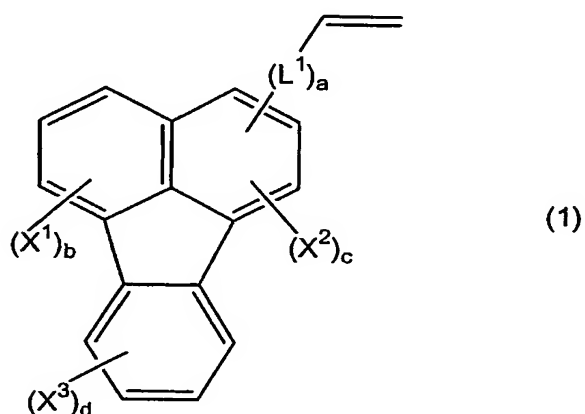
【書類名】 要約書

【要約】

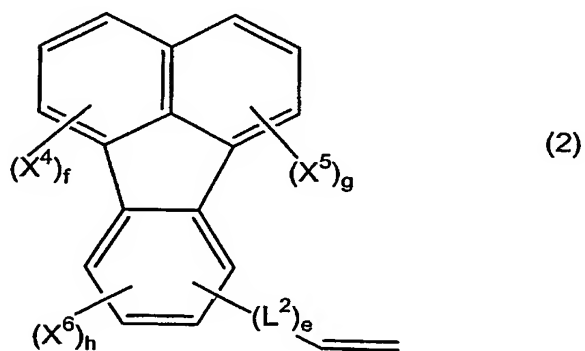
【課題】 耐熱性、寿命及び発光効率の全てを高水準で達成可能な分子分散型の有機EL素子及び有機ELディスプレイの提供。

【解決手段】 基板1、電極層2、有機層3、電極層4を備える有機EL素子9において、有機層3に式(1)又は(2)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるビニルポリマーを含有させる。

【化1】



【化2】



【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 6 2 1

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

T D K 株式会社